

Untersuchungen zum Einfluß hoher Betriebstemperaturen  
auf den Korrosionsschutz in Betonbauwerken  
der Energietechnik

A b s c h l u ß b e r i c h t

erstattet von

Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy  
Dipl.-Phys. C. Ehm  
Dipl.-Phys. K. Hinrichsmeyer  
Dr.-Ing. U. Diederichs

August 1985

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	3
2. Anmerkungen zum Korrosionsschutz durch Beton	4
3. Versuchsprogramm	9
3.1 Beton und Probekörper	9
3.2 Stahl und Überdeckungen	10
3.3 Klimabeanspruchungen	10
3.4 Untersuchungen nach Klimalagerung	11
4. Ergebnisse der Untersuchungen	13
4.1 Druckfestigkeiten	13
4.2 Spaltzugfestigkeiten	16
4.3 Korrosionserscheinungen an den Stählen	17
4.4 Karbonatisierungstiefen	17
4.5 pH-Werte von Betonsuspensionen	19
4.6 Röntgenfeinstrukturanalysen	19
4.7 Porenradienverteilungen	21
4.8 Differentialthermoanalysen	26
5. Zusammenfassung	27
6. Ausblick	29
7. Literatur	30

**Tabellen**

**Bilder**

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Beton bietet infolge der hohen Alkalität des Betonporenwassers (pH-Wert  $> 12$ ) einen hervorragenden Korrosionsschutz für die im Beton eingebetteten Stähle (Stahlstäbe, Stahlmatten, Spannstähle). Die Alkalität wird durch das bei der Hydratation des Zementes freiwerdende wasserlösliche  $\text{Ca(OH)}_2$  hervorgerufen.

Im Verlauf hydrothormaler Reaktionen - das sind Reaktionen über die flüssige Phase, die bei hohen Temperaturen und ausreichender Feuchtigkeit ablaufen - bilden sich aus Portlandit und Kieselsäure neue Calciumsilikate; dabei wird Portlandit verbraucht, und der pH-Wert kann so weit absinken, daß Korrosion auftritt, wenn die zur Korrosion notwendigen Bedingungen gegeben sind.

In massigen Bauteilen laufen hydrothermale Reaktionen nachgewiesenermaßen bei erhöhten Temperaturen immer ab, da die Austrocknung mehrere Jahre dauern kann, selbst bei Betontemperaturen bis  $95^\circ\text{C}$ , die beim normalen Betrieb von kerntechnischen Anlagen (Druckkessel, Wiederaufarbeitungsanlagen, Endlager usw.), Schornsteinen und in Langzeitwärmespeichern auftreten.

Bisherige Untersuchungen über den Einfluß hydrothormaler Lagerungsbedingungen, die in /1,2/ zusammenfassend dokumentiert sind, wurden fast ausnahmslos im Temperaturbereich  $> 100^\circ\text{C}$  und nur im Hinblick auf Veränderungen der Festigkeit und der inneren Struktur geführt. Gezielte Untersuchungen über Veränderungen der korrosionsschützenden Eigenschaften liegen nicht vor. Nur in /2/ und /11/ wird über erste Versuche berichtet, die Temperaturen lagen jedoch hier deutlich über  $100^\circ\text{C}$ .

Ein wesentliches Ergebnis der in /3/ veröffentlichten Arbeit war, daß bereits bei  $70^\circ\text{C}$  deutliche Strukturveränderungen und ein starker Abbau des Portlandits (Restportlandit-Gehalt nach einem Jahr Lagerung  $< 2\%$  vom Ausgangsgehalt) zu verzeichnen war.

Hauptziel des Forschungsvorhabens war es zu klären, ob und nach welchem zeitlichen Ablauf pH-Wertabminderungen und korrosionsfördernde Änderungen der inneren Struktur (erhöhte Gefahr der Karbonatisierung) ein solches Ausmaß erreichen, daß der Korrosionsschutz des Betons unzureichend wird und die dauerhafte Stand- bzw. Betriebssicherheit solcher Anlagen gefährdet ist. Dazu sollten Kenntnisse erlangt werden über den zeitlichen Ablauf des Portlanditabbaus und über die Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit von Beton- und Spannstählen. Darüber hinaus war es wichtig, Änderungen der inneren Struktur von Beton, die wesentlich mitentscheidend für den Korrosionsfortschritt ist, erfassen zu können.

Im einzelnen wurden vier Betone mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und drei Stähle unterschiedlicher Güte untersucht. Der Beton und die einbetonierten Stähle wurden dabei Belastungen von 95 °C Dauertemperatur und 95 bzw. 100 % r.F. unterworfen. Nach 3, 6 und 12 Monaten wurden die Auswirkungen der Beanspruchungen untersucht und durch physikalische und chemische Untersuchungsmethoden die Ursachen dafür festgestellt.

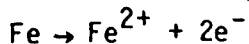
## 2. Anmerkungen zum Korrosionsschutz durch Beton

Als Korrosion der Metalle bezeichnet man die von der Oberfläche ausgehende Beschädigung metallischer Teile durch chemische Reaktionen des Metalls mit Bestandteilen der Umgebung. Vom Standpunkt der physikalischen Chemie gehören Korrosionsvorgänge zur allgemeinen Klasse der Phasengrenzreaktionen. Dazu zählt auch das Zundern der Metalle (Oxidation in heißen Gasen). Zundervorgänge an technisch brauchbaren Metallen sind jedoch zu langsam, um dauernd fortschreitende Korrosion im Sinne einer merklichen Beschädigung zu bewirken. Technisch bedeutsamer ist die elektrolytische Korrosion, womit Korrosion an Phasengrenzen Metall/Elektrolyt-Lösung gemeint ist. Elektrolytlösungen sind Flüssigkeiten, die in Anionen und Kationen dissoziierte Verbindungen gelöst enthalten. Sie besitzen elektrische (elektrolytische) Leitfähigkeit.

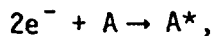
Wegen der Elektronenleitfähigkeit der Metalle hat man es daher mit einem insgesamt elektrisch leitenden System zu tun. Die Phasengrenzschichten beeinflussen wesentlich die Reaktionen, da sie die Durchtrittsgeschwindigkeit der Elektronen von einer Phase zur anderen bestimmen (leitende bzw. nichtleitende poröse oder porenfreie Deckschichten, Passivschichten).

Der wichtigste Typ der Korrosion ist die Korrosion der Metalle in wässrigen Elektrolyten. Hierzu zählt auch die atmosphärische Korrosion, das gewöhnliche Rosten des Eisens. Die elektrolytische Korrosion des Eisens besteht aus zwei Teilreaktionen:

a) anodischer Teilprozeß (Metallauflösung)



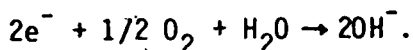
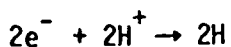
b) kathodischer Teilprozeß



worin A als Akzeptor bezeichnet wird.

Ohne einen Elektrolyten kann Eisen nicht korrodieren. Ab 60 % r.F. muß im allgemeinen damit gerechnet werden, daß sich ein sehr dünner, elektrolytisch aber bereits wirksamer Flüssigkeitsfilm auf einer freien Eisenoberfläche ausbildet.

Als Akzeptoren A können bei der atmosphärischen Korrosion sowohl die im Wasser aufgrund der Eigendissoziation immer vorliegenden Protonen  $\text{H}^{+}$  als auch der Luftsauerstoff (bzw. der im Wasser gelöste Sauerstoff) entsprechend den nachfolgenden Gleichungen wirken:



Die erste Reaktion führt bei Spannstählen zu der gefürchteten Wasserstoffversprödung, die zweite Reaktion entspricht dem Rosten. Aus  $\text{Fe}^{2+}$ , Sauerstoff und  $\text{OH}^-$  bildet sich zunächst Eisenhydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , das sich durch weitere Reaktionen in Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) bzw. Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oder Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) umwandelt. Dabei hat weniger die gleichmäßig abtragende Korrosion als vielmehr der sogenannte Lochfraß (Kerbenbildung) katastrophale Auswirkungen auf die Tragfähigkeit der Stahlbewehrung.

Die Korrosionsschutzwirkung von Beton durch Abdichten gegen die Atmosphäre und sonstige äußere Einflüsse ist von sekundärer Bedeutung. In erster Linie beruht der Korrosionsschutz auf der Basizität des Porenwassers und der damit verbundenen Passivierung der Bewehrung.

Beim Erstarren und Erhärten des Betons laufen chemische Reaktionen zwischen dem Zement und dem Anmachwasser ab. Die Produkte dieser Reaktionen sind gelförmige, d.h. außerordentlich feinkörnige faser-, folien- und tafelförmige Partikel, die zunächst vorwiegend in dem mit Anmachwasser gefüllten Raum zwischen Zement und Zuschlagkörnern entstehen. Sie bilden ein anfangs lokales Geflecht, das durch weitere Hydratationsprodukte immer mehr verstärkt und ausgefüllt wird und als starre Brücke die Feststoffpartikel verbindet. Dadurch wird deren Beweglichkeit in zunehmendem Maße eingeschränkt, und der Zementleim, Mörtel oder Beton erstarren. Das im Verlauf dieser Erhärtung infolge fortschreitender Hydratation gebildete wasserhaltige, aber starre Gel ist von einer großen Anzahl von Gel- und Kapillarporen durchsetzt. Die Gelporen weisen Durchmesser in der Größenordnung von einigen Moleküldurchmessern ( $10^{-3} \mu\text{m}$  bis  $10^{-2} \mu\text{m}$ ) auf und durchziehen matrixartig den gesamten Zementstein, demgegenüber liegen die Durchmesser der Kapillarporen im Bereich  $10^{-2} \mu\text{m}$  bis  $1 \mu\text{m}$ . Das bei der Hydratation des Zements gebildete  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird sowohl in die Gelporen als auch in die Kapillarporen eingelagert. Während die verhältnismäßig weiten Kapillarporen je nach Umgebungsfeuchte austrocknen können, sind die Gelporen des Zementsteins immer mit Wasser gefüllt, das seinerseits mit Calciumhydroxid gesättigt ist.

Ebenso wie die Bestandteile des Betons wird auch der Stahl fest und gut haftend von dem Zementgel umschlossen. Die Oberfläche eines im Beton eingebetteten Stahls ist daher unmittelbar von gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung umgeben, die einen pH-Wert von ca. 12,6 aufweist und infolge Passivierung den bekannten Korrosionsschutz des Stahls bedingt. Das günstige Verhalten des Stahls in alkalischer Umgebung wird durch die Bildung von passivierenden Deckschichten erklärt. Untersuchungen der schützenden Passivschicht legen eine "Sandwich-Struktur" nahe, die aus einer äußeren (lösungsseitigen)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht und einer darunter befindlichen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht aufgebaut ist. Die submikroskopisch dünne, porenfreie und elektronenleitende Passivschicht hemmt die anodische Teilreaktion der Metallauflösung praktisch vollkommen, während die kathodische Teilreaktion der Sauerstoffreduktion (Sauerstoffentwicklung) an der Passivschicht mit geringer Hemmung ablaufen kann.

Zusammenfassend seien noch einmal die Voraussetzungen für das Auftreten von Korrosion genannt:

- a) Vorhandensein eines Elektrolyten  
(Feuchtigkeitsgehalt muß ausreichend sein zur Bildung von Wasserfilmen auf der Stahloberfläche),
- b) Vorhandensein von Akzeptoren (z.B. Sauerstoff),
- c) Möglichkeit der Metallauflösung, d.h. Vorhandensein von Fehlstellen in den passivierenden Deckschichten infolge lokal zu niedriger Basizität.

Es ist zur Zeit nicht sicher geklärt, ob während der hydrothermalen Zustände des Betons die Voraussetzungen "a", z.B. durch Feuchtigkeits- und Temperaturtransportvorgänge, oder "b", z.B. durch Diffusion des im Anmachwasser gelösten Sauerstoffs vorliegen.

Die nachfolgenden Untersuchungen konzentrieren sich daher auf die Voraussetzung "c", speziell auf die Basizität des Betons. Bei pH-Werten oberhalb 11,5 bilden sich nach dem heutigen Stand des Wissens mit Sicherheit passivierende Deckschichten ausreichender Stabilität. Unterhalb des pH-Wertes 9 tritt mit Sicherheit bei Vorhandensein von Wasser und Sauerstoff die klassische Sauerstoffkorrosion auf.

Erhöhte Temperaturen führen im allgemeinen zu erhöhten Korrosionsgeschwindigkeiten, da die Teilreaktionen (Durchtrittsreaktion, Herandiffusion bzw. -migration der Reaktionspartner, Abdiffusion der Reaktionsprodukte o.ä.) thermisch aktiviert werden.



### 3. Versuchsprogramm

#### 3.1 Beton und Probekörper

Für die Untersuchungen wurden vier Betone ausgewählt, die durch ihre unterschiedliche Zusammensetzung das Korrosionsschutzverhalten unter unterschiedlichen klimatischen Beanspruchungen klären helfen sollten.

Als Ausgangsbeton wurde ein Beton auf Portlandzementbasis mit Quarzkieszuschlägen gewählt. Daraus wurden vier Betonrezepte abgewandelt:

- I. Beton mit hohem W/Z-Wert;
- II. Beton mit niedrigem W/Z-Wert;
- III. Beton mit niedrigem W/Z-Wert plus Betonverflüssiger;
- IV. Beton mit niedrigem Zementgehalt plus Flugasche.

Die genaue Zusammensetzung der vier Betone sowie Angaben zum Frischbeton und den Festbetonwerten sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus den vier Betonen wurden jeweils 20 zylinderförmige Probekörper hergestellt ( $d = 15 \text{ cm}$ ,  $h = 14 \text{ cm}$ ). In 10 der Probekörper wurden die zu untersuchenden Stähle einbetoniert (siehe Kap. 3.2). Die anderen 10 Zylinder blieben für die Festigkeitsuntersuchungen ohne Stähle.

Die Zylinder und die Probekörper für die Güteprüfungen wurden nach einem Tag ausgeschalt und einen Tag unter Wasser aufbewahrt; sie lagerten dann bis zum Beginn der Prüfungen bzw. Einlagerungen im Normklima ( $20^\circ\text{C}/65\% \text{ r.F.}$ ).

Die Einlagerungen unter den vorgesehenen Klimabedingungen begannen in einem Betonalter von etwa 4 Monaten.

### 3.2 Stahl und Überdeckungen

Die Korrosionsuntersuchungen wurden an Betonstahl und Spannstahl durchgeführt. Bei dem Betonstahl handelte es sich um einen BSt 420/500, der in Stabform als III U mit 8 mm Durchmesser und als III S mit 16 mm Durchmesser verwendet wurde.

An Spannstahl (St 1570/1770) wurde ein profilierter Einzeldraht mit 5 mm Durchmesser und eine 0.5 Zoll-7-Draht-Litze im Hüllrohr (Durchmesser 32.0 mm) verwendet. Die 7-Draht-Litze wurde im Hüllrohr mit Einpreßmörtel (Einpreßhilfe Tricosal 181) verfüllt.

Alle Stähle wurden stehend in die Zylinder einbetoniert. Sie waren rostfrei, dabei aber keiner reinigenden Behandlung unterworfen gewesen. Das Spannstahlhüllrohr wies äußerlich leichte Rostflecken auf, die nicht entfernt wurden.

Die Betonüberdeckungen betrugen außer bei dem Hüllrohr, das nur 2 cm Überdeckung hatte, 2 und 4 cm. Die Probekörperabmessungen und die Lage der Stähle im Probekörper sind auf Bild 1 dargestellt.

### 3.3 Klimabeanspruchungen der Probekörper

Entsprechend den im folgenden definierten Beanspruchungen wurden vier Klimalagerungen durchgeführt:

- A: 95 °C/ 95 % relative Feuchte (unversiegelt);
- B: 95 °C/100 % relative Feuchte (versiegelt);
- Z: 95 °C/ 95 % r.F., wechselnd mit 20 °C/65 % r.F. (Zyklus);
- V: 20 °C/ 65 % r.F. (Vergleich).

Für die Beanspruchung A wurden die Probekörper in einem Klimaschrank gelagert. Für die Beanspruchung B wurden jeweils drei Probekörper in Versiegelungsgefäße gepackt. Diese Versiegelungsgefäße waren aus Rohren (Durchmesser 15 cm) hergestellt, die an einem Ende zugeschweißt waren und am anderen Ende mit einem Flanschdeckel verschraubt wurden.

Zur Gewährleistung einer wassergesättigten Atmosphäre in den Versiegelungsgefäßen wurden zusammen mit den Probekörpern jeweils  $250 \text{ cm}^3$  Wasser eingefüllt. Bei beiden Beanspruchungen wurden Probekörper über einen Zeitraum von 3, 6 und 12 Monaten gelagert. Dadurch ließen sich zeitlicher Verlauf der pH-Wert-Erniedrigung, mögliche Korrosionsvorgänge am Stahl und Veränderungen der inneren Struktur des Betons feststellen.

Mit der Beanspruchung Z (Zyklus) sollten Aufheiz- und Abkühlvorgänge von massigen Betonstrukturen simuliert werden, wie sie z.B. bei einer Speicherbe- und -entladung auftreten. Die Probekörper wurden dazu etwa 9 Monate lang abwechselnd 3 Wochen bei  $95^\circ\text{C}/95\% \text{ r.F.}$  und eine Woche bei  $20^\circ\text{C}/65\% \text{ r.F.}$  gelagert.

Die Lagerung V diente als Vergleichslagerung, um die zeitliche Entwicklung von Eigenschaften für unbeanspruchten Beton zu verfolgen.

Auf Tabelle 2 sind alle Versuchsvariablen in einer Übersicht angegeben.

### 3.4 Untersuchungen nach Klimalagerung

Nach den Klimalagerungen entsprechend Kap. 3.3 wurden die in Tab. 3 angegebenen Untersuchungen an den Probekörpern durchgeführt.

Das Aufspalten der Probekörper wurde nach Art eines Spaltzugversuchs durchgeführt. Die zum Aufspalten notwendigen Spannungen sind im Ergebnisteil mit aufgeführt.

Die Indikatorprüfung wurde mit Hilfe von Phenolphthalein am frisch gespaltenen Probekörper durchgeführt. Dadurch ließ sich eine erste Abschätzung des pH-Wertes durchführen und auf einfache und schnelle Weise die Tiefe der Randkarbonatisierung ausmessen. Der genaue pH-Wert wurde dann an Betonaufschlammungen durch Messungen mit einer Glaselektrode gemessen. Dazu wurden Zementsteinbereiche aus dem Betonkörper mit möglichst wenig Zuschlaganteil zerstoßen und mit neutralem Wasser aufgeschlämmt. Zerstoßenes und zermörsertes Zementsteinmaterial wurde ebenfalls für die Untersuchungen mittels Differential-Thermo-Analyse (DTA) und Röntgenstrukturanalyse benötigt.

Die Bestimmung der Porenstruktur mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wurde an kleinen Proben (10 mmØ, 40 lang) durchgeführt, die aus den Probekörpern durch Ausbohren gewonnen wurden.

## 4. Ergebnisse der Untersuchungen

### 4.1 Druckfestigkeit klimagelagerter Probekörper

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen, die an zylindrischen Betonprobekörpern nach unterschiedlich langen Lagerungen bei den vorgegebenen klimatischen Bedingungen ermittelt wurden. Zum Vergleich sind die Druckfestigkeiten an Würfeln (15 cm Kantenlänge) nach 28 Tagen, die Druckfestigkeit von Zylindern bei Einlagerungsbeginn (Betonalter etwa 4 Monate) und die Druckfestigkeit von Vergleichsprobekörpern, die 12 Monate lang bei Normklima ( $20^{\circ}\text{C}/65\% \text{ r.F.}$ ) gelagert waren, mit angegeben.

Auf Bild 2 sind die entsprechenden zeitlichen Verläufe in bezogener Form dargestellt.

Der Beton I erleidet durch die unversiegelte Lagerung innerhalb von 3 Monaten einen Festigkeitsabfall auf etwa die Hälfte des Wertes bei Einlagerungsbeginn. Danach nimmt die Festigkeit wieder etwas zu, bleibt aber sowohl nach 9-monatiger Zykluslagerung als auch nach 12-monatiger unversigelter Lagerung unter  $20 \text{ N/mm}^2$ .

Bei versigelter Lagerung nimmt zwar die Festigkeit auch innerhalb der ersten 3 Monate ab, jedoch nicht in dem Maße wie bei unversigelter Lagerung. Sie wird mit zunehmender Lagerungsdauer wieder höher und erreicht nach 12-monatiger Lagerung praktisch den gleichen Wert wie die Festigkeit der Vergleichsprobekörper.

Die Verhältnisse beim Beton II liegen ähnlich, doch gibt es hier eine Abnahme der Festigkeiten bis zu 6 Monaten hin. Erst danach steigen die Festigkeiten wieder an.

Von allen vier Betonen zeigt der Beton III den geringsten Festigkeitsverlust innerhalb der ersten 3 Monate. Die Festigkeit der versiegelten Probekörper übertrifft nach 12 Monaten sogar die Festigkeit der Probekörper bei Einlagerungsbeginn und die fast genauso große der Vergleichsprobekörper.

Bei Beton IV gibt es den deutlichsten Unterschied im zeitlichen Festigkeitsverhalten von versiegelten und unversiegelten Probekörpern. Während die Festigkeitsentwicklung des unversiegelten Betons ähnlich der der anderen drei Betone verläuft, verlieren die versiegelten Probekörper auch innerhalb von drei Monaten relativ am wenigsten an Festigkeit, und die Festigkeit nach 12 Monaten übertrifft die bei Einlagerung und nach der Vergleichslagerung deutlich.

Insgesamt kann gesagt werden, daß die Druckfestigkeit bei versiegeltem und unversiegeltem Beton innerhalb der ersten drei Monate stark erniedrigt wird, im weiteren Verlauf der Lagerung aber wieder höher wird. Die Festigkeit des versiegelten Betons liegt dabei immer (bis auf eine Ausnahme: Beton III, 3 Monate) über der des unversiegelten Betons, zum Teil sogar mit größeren Werten als der der Ausgangsfestigkeit.

Verantwortlich für das beschriebene Festigkeitsverhalten ist zum einen die Entfestigung der Zementsteinmatrix unter dem Einfluß der Temperatur und zum anderen Reaktionen zwischen  $\text{Ca(OH)}_2$  des Zementsteines und  $\text{SiO}_2$  von Zuschlag und Zusätzen bei hydrothormaler Lagerung, siehe /4/. Diese beiden zeitabhängigen Vorgänge beeinflussen das Festigkeitsverhalten gegenläufig. Während die mineralogischen Umwandlungen in der reinen Zementsteinmatrix zu einem Festigkeitsverlust führen, wird durch Phasenneubildungen bei der  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Reaktion ein stabiles Gerüst aufgebaut, das zu einer Festigkeitssteigerung führt. Diese Mechanismen laufen während der Temperaturbeanspruchung nicht zeitgleich und im gleichwertigen Umfang ab, so daß die resultierende Auswirkung auf die Festigkeit sich abhängig von der Beanspruchungsdauer darstellt.

Während die Entfestigung der Zementsteinmatrix bereits nach kurzen Beanspruchungszeiten weitgehend abgeschlossen ist, werden mit zunehmender Dauer vermehrt neue Phasen durch die  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Reaktion gebildet. Die Festigkeit des Betons durchläuft somit ein Minimum nach kurzen Beanspruchungszeiten, um mit zunehmender Dauer der Beanspruchungszeiten

wieder anzusteigen.

Besonders deutlich wird der Einfluß der  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Reaktion auf das Festigkeitsverhalten bei Beton IV. Durch die besonders gute Reaktionsfähigkeit des durch die Flugasche zugesetzten amorphen  $\text{SiO}_2$  ergeben sich nach 12 monatiger Lagerung die hohen, absoluten Druckfestigkeiten der versiegelt gelagerten Probekörper, in denen die hydrothermalen Reaktionen ablaufen konnten (siehe auch die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen mit der Quecksilberdruckporosimetrie, Kap.4.7.).

Die Angaben über die Rohdichten nach den einzelnen Lagerungen (Tabelle 5) zeigen, daß bei versiegelter Lagerung die Dichten nach 12 Monaten nur geringfügig niedriger liegen als bei Einlagerungsbeginn. Dies gilt für alle vier Betone. Die unversiegelte Lagerung führt dagegen zu einer Abnahme der Dichte sowohl bei der Zykluslagerung und der Lagerung bei 95 °C als auch bei der Lagerung bei Normklima.

## 4.2 Spaltzugfestigkeiten

Zum Freilegen der einbetonierten Stähle wurden die Probekörper dem zur Bestimmung der Spaltzugfestigkeit an Zylindern üblichen Verfahren unterworfen (DIN 1048, Teil 1). Die dabei erzielten Festigkeiten sind in Tabelle 6 angeführt, die graphische Darstellung der auf die an den 12 Monate bei Normklima ermittelten Werte bezogenen Festigkeiten erfolgt in Bild 3. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch die einbetonierten Stähle Schwachstellen in den Probekörpern gebildet wurden, und die ermittelten Festigkeiten nicht als die Spaltzugfestigkeit nach DIN 1048 bezeichnet werden darf.

Trotz dieser etwas eingeschränkten Aussagekraft der Ergebnisse lassen sich die folgenden Feststellungen machen: Die Spaltzugfestigkeit der unversiegelt gelagerten Probekörper nimmt in fast allen Fällen im Verlauf der Lagerungszeit ab. Die Festigkeit der versiegelt gelagerten Probekörper ist bis zu 6 Monaten bei allen Betonen höher als die der unversiegelt gelagerten Probekörper. Deutliche Unterschiede ergeben sich zwischen den Betonen I und II einerseits und III und IV andererseits. Während bei den Betonen I und II die Festigkeiten sowohl der versiegelten als auch der unversiegelten Probekörper niedriger werden, erhöhen sich die Festigkeiten der versiegelten Probekörper von Beton III und IV, wobei bei Beton IV ein großer Unterschied in den Festigkeiten zwischen versiegelten und unversiegelten Probekörpern zu beobachten ist.



### 4.3 Korrosionserscheinungen an den Stählen

Eines der Hauptziele des Forschungsvorhabens war es, festzustellen, ob der Korrosionsschutz der ausgesuchten Betone auf die einbetonierten Stähle auch unter den vorgegebenen Lagerungsbedingungen erhalten bleibt oder aber, wie schnell und in welchem Maße der Korrosionsschutz abgebaut wird. Nachlassender Korrosionsschutz zeigt sich phänomenologisch durch Änderungen im Aussehen der im Beton eingebauten Stähle. Diese wurden deshalb nach den unterschiedlichen Klimalagerungen aus den Betonprobekörpern herausgelöst und eingehend auf Korrosionserscheinungen untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende: Nach allen Lagerungsbedingungen und allen Lagerungszeiten waren alle einbetonierten Stähle in allen Betonen rostfrei! Die Stähle machten einen sauberen Eindruck, der von der Passivierungsschicht herrührte.

Bei dem Spannstahlhüllrohr ließ sich in einigen Fällen sogar ein positiver Effekt insofern feststellen, als das beim Einbau an einigen Stellen leicht angerostete Hüllrohr einen weniger angerosteten Eindruck machte. Der im Einpreßmörtel in der Spannhülle liegende Spannstahl war jedoch in keinem Fall irgendwie angegriffen.

### 4.4 Karbonatisierungstiefen

Nach dem Aufspalten der klimagelagerten Probekörper wurden die freigelegten Betonflächen mit einer Phenolphthaleinlösung eingesprüht. Durch diese Indikatorlösung ist es möglich, pH-Werte von Materialien in die Bereiche sauer und alkalisch einzuordnen. In saurer und neutraler Umgebung ist Phenolphthalein farblos, in alkalischer Umgebung erfolgt ein sehr empfindlicher Farbumschlag nach karminrot. Bei Indikatorprüfungen an frischen Betonoberflächen besteht so die Möglichkeit nachzuweisen, ob der Zementstein sauer/neutral oder basisch ist. Als erstes Ergebnis der Indikatorprüfungen mit Phenolphthalein läßt sich festhalten, daß in allen Fällen die frischen Betonflächen überwiegend karminrot gefärbt wurden. Unterschiede gab es nur in der Farbsättigung.

Die durch das Einsprühen der frischen Betonflächen sichtbar gemachten

Karbonatisierungstiefen, von den Oberflächen der Probekörper ausgehend, sind auf Tabelle 7 aufgetragen. Die Bilder 4 - 6 geben einen Eindruck vom Aussehen der behandelten Bruchstückoberflächen und lassen deutlich die karbonatisierten Bereiche erkennen.

Die Zahlenangaben der Tabelle 7 lassen eine betonspezifische und eine lagerungsbedingte Aufteilung zu. So ist deutlich zu sehen, daß der Beton I die größten Karbonatisierungstiefen aufweist. Ursache ist die durch den hohen W/Z-Wert gegebene hohe Durchlässigkeit für Diffusionsprozesse. Die zweitgrößten Karbonatisierungstiefen weist der Beton IV auf, bei dem der Ersatz von Zement durch Flugasche sich offensichtlich nicht positiv auf die Verhinderung von Karbonatisierung auswirkt, wie der Vergleich zu dem Beton II zeigt. Am besten schneidet der Beton III ab, bei dem durch die Zugabe von Betonverflüssiger eine gute Dichtigkeit erreicht wurde, siehe auch Kap. 4.7.: Porenradienverteilungen. Insbesondere fällt die sehr geringe Karbonatisierungstiefe von nur 1 - 2 mm nach 12 Monaten Normlagerung auf.

Bei der Betrachtung der Auswirkungen der verschiedenen Lagerungsbedingungen ergeben sich große Unterschiede vor allem durch die Art der Versiegelung. So wird nach 12 Monaten versiegelter Lagerung keine Karbonatisierung beobachtet, obwohl nach kürzeren Zeiten gewisse Bereiche durch die etwa 4-monatige Lagerung an der Luft vor der eigentlichen Klimaeinlagerung karbonatisiert waren. Die bei Normklima gelagerten Probekörper zeigen die größten Karbonatisierungstiefen, die zum Teil erheblich größer sind als die der unversiegelten, klimagelagerten Probekörper.

Dies entspricht aber gerade den bekannten Karbonatisierungsbedingungen, siehe z.B. /6/. Da zur Karbonatisierung  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (flüssig) notwendig sind, darf zur Reaktion nur ein Wasserfilm auf den Porenwandungen existieren. Die Karbonatisierung unter Wasser und im versiegelten Betonzustand ist praktisch unterbunden, da die mit Wasser gefüllten Poren die Gasdiffusion von  $\text{CO}_2$  in den Poren verhindern. Andererseits findet auch fast keine Karbonatisierung bei relativen Luftfeuchten unter 30% statt, da nun das flüssige Wasser fehlt. Der schnellste Karbonatisierungsfortschritt läuft bei relativen Luftfeuchten von 50-70% ab, wie sie gerade in trockenen Räumen vorzufinden sind.

#### 4.5 pH-Werte von Betonsuspensionen

Auf Tabelle 8 sind die pH-Werte von Betonsuspensionen aufgeführt, die mit Hilfe einer Glaselektrode gemessen wurden, die eine genauere Angabe des pH-Wertes ermöglicht als das Indikatorverfahren. Alle 4 Betone haben nach unversiegelter Lagerung einen pH-Wert von größer als 12,0, wobei die Werte der klimagelagerten Betone höher liegen als die der normgelagerten.

Die Versiegelung der Probekörper bewirkt in allen Fällen in den ersten 6 Monaten eine Reduzierung des pH-Wertes. Danach nimmt der pH-Wert bei den Betonen I, II und III wieder auf über 12,1 zu, fällt jedoch beim Beton IV auf 11,1 ab. Insgesamt kann durch die gemessenen pH-Werte gezeigt werden, daß der Beton nach allen Lagerungen noch hinreichend alkalisch ist, so daß der Korrosionsschutz einbetonierter Stähle in allen Fällen gegeben ist. Allerdings gibt die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes Anlaß zu der Befürchtung, daß die korrosionsschützende Eigenschaft der Betone nachläßt.

#### 4.6 Röntgenfeinstrukturanalysen

Die Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen der zerstoßenen Zementsteinmatrixproben, die aus den klimagelagerten Betonprobekörpern gewonnen wurden, sind auf den Tabellen 10 - 13 aufgeführt. Die Zahlenwerte sind relative Werte, die auf eine Maximalintensität 100 bezogen sind. Die Bedeutung der Abkürzungen ist auf Tabelle 9 gegeben.

Beim Vergleich der 4 Tabellen fallen insbesondere die unterschiedlichen Zusammensetzungen der normgelagerten Betone einerseits und der klimagelagerten Betone andererseits auf. Die CSH-II-Phase ist in den normgelagerten, also Vergleichsbetonen, nicht vorhanden. Ihre Entstehung ist also eindeutig den hydrothermalen Lagerungsbedingungen zuzuschreiben.

Der Calciumhydroxidgehalt der norm- und unversiegelt gelagerten Betone ist dabei etwa gleich hoch.

Die drei in Tabelle 13 zuletzt aufgeführten, geringfügigen vorhandenen

Bestandteile Gips, Ettringit und Portlandzementklinker sind ein Zeichen für noch nicht vollständig abgelaufene Hydratation. Diese drei Bestandteile sind daher auch in den klimagelagerten Betonen nicht zu finden, da durch die Wärmebehandlung die Hydratation abgeschlossen wurde.

Ein Vergleich der Analysen der Betone I bis IV, die unversiegelt und versiegelt gelagert wurden, läßt folgende Ergebnisse zu:

#### A. Unversiegelt:

1. Der Beton I enthält mehr Calciumhydroxid als II bis IV nach allen Lagerungszeiten.
2. Signifikante Unterschiede im CSH-II-Gehalt sind nicht zu erkennen.
3. Der Quarzgehalt ist nach 6- und 12-monatiger Lagerung am höchsten, da hier die Festigkeit des Zementsteins durch Nacherhärtung höher ist, wie durch die Festigkeitsergebnisse gezeigt wurde. Dadurch wird aber beim Zerstoßen der Proben vergleichsweise mehr Zuschlag mit zerkleinert.
4. Der Calciumcarbonatgehalt steigt mit zunehmendem Lagerungsalter an, vor allem in den Randzonen der Probekörper.

#### B. Versiegelt:

1. Der Calciumhydroxidgehalt ist nach 6 Monaten am niedrigsten, zum Teil nicht mehr nachweisbar.  
Unerklärlich ist die Zunahme nach 12 Monaten.  
Unter Umständen sind Effekte durch die Probennahme nicht auszuschließen.
2. Der Calciumcarbonatgehalt ist bei dem 6 Monate gelagerten Beton am höchsten.
3. Auch hier steigt der Quarzgehalt in den Proben mit zunehmender Lagerungszeit durch die höhere Festigkeit des Zementsteins an.
4. Der CSH-II-Gehalt läßt keine signifikante Abhängigkeit von der Lagerungszeit erkennen.

5. Nur bei Beton IV wurden Röntgeninterferenzen gefunden, die dem 11-A-Tobermorit zugeordnet werden könnten.

Die Röntgeninterferenzen, durch die die CSH-II-Phase identifiziert werden konnte, stimmen allerdings nicht vollkommen mit den in der Literatur bekannten Werten (siehe z.B. /5/) für Calciumsilikathydratphasen überein. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit den Werten von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \times 2-4 \text{ H}_2\text{O}$  (ASTM-Karte Nr. 11-211). Eine Erklärung für die bestehenden Differenzen ist darin zu sehen, daß sich die in der Literatur angegebenen Werte ausschließlich auf Zementpasten beziehen, die kurzzeitig wärmebehandelt wurden. Durch die Langzeitwärmebehandlung haben sich wahrscheinlich durch Quasi-Gleichgewichtsreaktionen gewisse kristallographische Veränderungen der CSH-II-Phasen ergeben, die wiederum die geringfügigen Verschiebungen der Lage der Röntgenpeaks zur Folge haben.

#### 4.7 Porenradienverteilungen

Die Porenradienverteilungen der untersuchten Betone wurden mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die nicht benetzende Flüssigkeit Quecksilber ohne äußeren Druck nicht in die Poren eines Festkörpers eindringen kann. Wendet man jedoch einen Druck auf, so werden immer genau diejenigen Poren mit Quecksilber gefüllt, deren Radius nach Gleichung (1) dem aufgewandten Druck entspricht. In Gleichung (1), die vereinfachend eine kreiszylindrische Porenform voraussetzt, ist  $\sigma$  die Oberflächenspannung des Quecksilbers,  $\gamma$  der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Festkörper,  $\Delta p$  der aufgebrachte Druck und  $R$  der Radius der Poren.

$$\Delta p = \frac{-2 \sigma \cos \delta}{R}. \quad (1)$$

Für  $\sigma$  und  $\gamma$  wurden die Werte  $\sigma = 0.48 \text{ N/m}$  und  $\gamma = 141.4^\circ$  verwendet.

Aus Gleichung (1) erhält man damit die folgende Beziehung:

$$R \text{ [m]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{p \text{ [bar]}} \quad (1.1)$$

Das Porenradienintervall, in dem die Porosität ausgemessen werden kann, wird durch den Druckbereich des verwendeten Gerätes festgelegt. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Hochdruckporosimeter der Fa Carlo Erba mit einem Druckbereich von 1-2000 bar eingesetzt, wodurch -vgl. Gleichung (1.1)- ein Porenradienbereich von etwa 4 nm bis 7.5 µm meßtechnisch erfaßbar war. Die Abmessungen der zur Messung verwendeten Proben waren durch das Probengefäß des Gerätes vorgegeben und betrugen 10 mm im Durchmesser und 40 mm in der Länge. Die Proben wurden mit Hilfe einer Diamantbohrkrone naß aus den größeren Probekörpern herauspräpariert und vor Versuchsbeginn ca 7 Tage lang in einem Vakuum von  $10^{-1}$  bar getrocknet. Bei den 4 Betonsorten wurden - entsprechend dem Versuchsprogramm - nach folgenden Lagerungen Porosimetrieuntersuchungen durchgeführt :

- unbeansprucht (Vergleichslagerung)
- 3 Monate versiegelte und unversiegelte Lagerung
- 6 Monate versiegelte und unversiegelte Lagerung
- 12 Monate versiegelte und unversiegelte Lagerung

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind auf den Bildern 7-18, geordnet nach Betonarten und Lagerungsdauern, dargestellt. Durch diese Art der Darstellung werden die Einflüsse der Lagerungsbedingungen auf die Porenstruktur der Betone besonders klar erkennbar. Die Bilder geben die Untersuchungsergebnisse in Form von differentiellen Porenradienverteilungen wieder, die durch numerisches Differenzieren der integralen Meßkurven berechnet wurden.

### Unbeanspruchter Beton

Alle 4 Betone zeigen unbeansprucht übliche Porenradienverteilungen mit einem Maximum zwischen 0.01 und 0.1 µm Porenradius, das der Kapillarporensität der Zementsteinphase zuzuordnen ist. Der sich anschließende Bereich größerer Porenradien repräsentiert im wesentlichen die Porosität der Zuschläge und der Verbundzonen zwischen Zuschlag und Zementstein, siehe /7/. Im Vergleich der unbeanspruchten Betone untereinander zeigt der Beton I im Kapillarporenbereich die höchste Porosität,

die durch den hohen W/Z-Wert verursacht wird. Der Beton III ist über  $0.1 \mu\text{m}$  Porenradius am dichtesten -hier hat sich die Zugabe von Betonverflüssiger offensichtlich positiv auf die Verdichtung und Ausbildung des Verbundbereichs Zementstein/Zuschlag ausgewirkt.

### Unversiegelte Lagerungen

Eine unversiegelte Lagerung bei  $95^{\circ}\text{C}/95\% \text{ r.F.}$  verursacht in allen 4 Betonen schon nach 3-monatiger Lagerungsdauer eine starke Vergrößerung der Porenstruktur, die nach längeren Lagerungsdauern (6 und 12 Monate) dann nahezu gleichbleibt. Ein ähnlicher Effekt bei Zementpasten konnte von Odler /8/ durch Änderungen der stöchiometrischen Verhältnisse innerhalb des CSH-Gels im hydrothermalen Klima erklärt werden. Die Hydratationsprodukte weisen dabei nach ihrer Umwandlung einen Anstieg im  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis auf, während gleichzeitig das  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis reduziert wird. Das führt zu Strukturveränderungen und damit verknüpft zu niedrigeren Festigkeiten. In Beton können im hydrothermalen Klima zusätzlich Reaktionen zwischen dem freien  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  des Zementsteins und den quarzitischen oder silikatischen Zuschlägen stattfinden, wenn gesättigter Wasserdampf vorliegt.

Die an allen Betonen festgestellten Festigkeitsverluste bei 3-monatiger unversiegelter Lagerung können demnach mit einer Kapillarporenvergrößerung durch Änderungen der stöchiometrischen Verhältnisse des CSH-Gels im hydrothermalen Klima erklärt werden. Dabei finden offensichtlich keine Reaktionen zwischen dem freien  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  des Zementsteins und den silikatischen Zuschlägen statt, weil im ungesättigten Wasserdampfklima kein flüssiges Wasser in der Probe vorliegt. Die nach längeren Lagerungsdauern wieder ansteigenden Festigkeiten können durch Porenstrukturanalyse nicht erklärt werden. Eine leichte Abweichung des sonst tendenziell einheitlichen Verhaltens der 4 Betonsorten ist bei Beton IV zu erkennen: Die entstehende Porenradienverteilung zeigt bei den Betonen I, II und III nur ein Maximum bei ca  $0.1 \mu\text{m}$  -  $0.2 \mu\text{m}$ .

Dagegen liegen beim Beton IV zwei Maxima bei  $0.1 \mu\text{m}$  und ca  $0.5 \mu\text{m}$  Porenradius vor. Die diesem Beton zugesetzte Flugasche könnte die im Zementstein ablaufenden Prozesse beeinflusst und die Aufspaltung der Porenradien verursacht haben. Die höhere Porosität im Bereich  $0.5 \mu\text{m}$

verursacht beim Beton IV die hohe Karbonatisierungstiefe. Bei Beton I ist die Porosität in diesem Bereich etwas größer als bei Beton II und III, entsprechend zeigen sich auch bei diesem Beton höhere Karbonatisierungstiefen

### Versiegelte Lagerungen

Eine 3-monatige, versiegelte Lagerung bei  $95^{\circ}\text{C}/100\% \text{ r.F.}$  verändert die Porenstruktur derart, daß aufgefächerte Porenradienverteilungen mit zwei Hauptmaxima entstehen, die eine Porosität sowohl bei größeren Poren ( $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ ) als auch im feineren Bereich ( $< 0.01\text{ }\mu\text{m}$ ) anzeigen. Länger andauernde, versiegelte Lagerungen (6-12 Monate) lassen die neu entstandene Porosität mit größeren Porenradien im wesentlichen unverändert, zeigen aber die Tendenz, die neu aufgetretene Porosität mit kleineren Porenradien noch zu erhöhen, bzw. den häufigsten Porenradius weiter zu erniedrigen. Bei Beton IV zeigt sich nur die starke Verfeinerung der Struktur. Es tritt ein neues, deutliches Maximum bei  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  auf, das sich mit der Lagerungsdauer (3, 6 und 12 Monate) vergrößert.

In den versiegelt gelagerten Proben können Reaktionen zwischen dem in Lösung gehenden  $\text{SiO}_2$  aus den Zuschlägen oder der Flugasche (Beton IV) und dem freien  $\text{Ca(OH)}_2$  des Zementsteins ablaufen, da im gesättigten Wasserdampfklima flüssiges Wasser in der Probe vorliegt. Bei diesen Reaktionen setzt sich die Kieselsäure mit den Ca-Ionen zu neuen Calcium-Silikat-Hydraten (CSH) um /4 und 9/. Nach /10/ bilden sich bei Temperaturen unter  $130^{\circ}\text{C}$  vorwiegend die amorphen CSH-Phasen CSH(I) und CSH(II), die durch Röntgenanalyse nur schwer nachgewiesen werden können. Für die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs ist die Aktivität des  $\text{SiO}_2$  bestimmend; sie hängt von der spezifischen Oberfläche und dem Bindungszustand des  $\text{SiO}_2$  ab (amorph-kristallin). Bei den Betonen I, II und III scheinen zwei gegenläufige Effekte aufzutreten. Zum einen erfolgt eine Porenvergrößerung wie im Fall der unversiegelten Lagerung, zum anderen bildet sich auch eine Porosität im Bereich  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  Porenradius aus.

Demnach finden in der Zementsteinphase sowohl Strukturveränderungen der vorhandenen CSH-Phasen als auch Neubildungen von CSH-Phasen durch



$\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ -Reaktionen statt, die im Zementstein nebeneinander isolierte Bereiche mit gröberer und feinerer Porenstruktur erzeugen.

In der Umgebung von Zuschlägen werden dabei die Bereiche mit kleinerem Porenradius vorliegen, während sich in größeren Entfernungen von Zuschlägen Strukturvergrößerungen einstellen, da sich die  $\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ -Reaktion auf die Umgebung der Zuschläge beschränkt.

Ein anderes Verhalten zeigt der Beton IV, bei dem keine Strukturvergrößerungen auftreten. Die diesem Beton beigemengte Flugasche mit ihren Partikelgrößen im Bereich von  $10\text{ }\mu\text{m}$  sorgt für eine gleichmäßige, dichte Verteilung von  $\text{SiO}_2$  im Zementstein und bildet eine erheblich größere Reaktionsoberfläche ( $\sim R^2$ ) als die Zuschläge in den anderen Betonen. Zusätzlich liegt das  $\text{SiO}_2$  im günstigeren amorphen Zustand vor. Die  $\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ -Reaktion kann somit schneller ablaufen und die neu gebildeten CSH-Phasen sind gleichmäßig dicht im Zementstein verteilt, so daß Strukturvergrößerungen verhindert werden.

Die Strukturveränderungen der Betone I, II und III verursachen -neben anderen Effekten wie Unterschiede im thermischen Dehnverhalten der Komponenten Zementstein und Zuschlag- den Festigkeitsabfall nach 3-monatiger Lagerungsdauer. Die nach 6- und 12-monatiger Lagerungsdauer im Vergleich zu den unversiegelt gelagerten Proben höheren Festigkeiten der versiegelt gelagerten Proben sind durch die  $\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ -Reaktion und die damit verbundene Neubildung von CSH-Phasen zu erklären. Am ausgeprägtesten ist diese Reaktion beim Flugasche-Beton IV zu finden. Entsprechend erreicht er nach 12-monatiger Lagerung sogar Festigkeiten, die über der Ausgangsfestigkeit liegen.

An den Strukturänderungen in den unversiegelt aufgeheizten Proben ist das freie  $\text{Ca(OH)}_2$  nicht beteiligt, so daß der pH-Wert dieser Proben nur durch die Karbonatisierung beeinflusst werden kann. Bei den  $\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ -Reaktionen in den versiegelt aufgeheizten Proben wird  $\text{Ca(OH)}_2$  verbraucht (vgl. auch Abschnitt 4.6 und 4.8). Zusammen mit den Karbonatisierungen kann dies die Basizität des Porenwassers herabsetzen, wenn bei der Reaktion die gesamte  $\text{Ca(OH)}_2$ -Reserve des Zementsteins aufgezehrt wird. Im Beton IV ist diese Reaktion am ausgeprägtesten, so daß das freie  $\text{Ca(OH)}_2$  vollständig verbraucht wird (vgl. 4.6 und 4.8). Das in Abschnitt 4.5 festgestellte Absinken seines pH-Wertes

wird dadurch erklärt.

#### 4.8 Differentialthermoanalysen

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) wurden die vier Betone vor und nach den verschiedenen Lagerungen auf Umwandlungsreaktionen und neu entstandene Phasen hin untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind -analog zur Darstellung der Porenradienverteilungen - auf den Bildern 19-30, geordnet nach Betonen und Lagerungsdauer, aufgetragen. In allen Betonen treten i.w. gleiche Reaktionen auf, von denen die wichtigsten in Tabelle 14 zusammengestellt sind. Die drei ausgeprägtesten Peaks zeigen beim unbeanspruchten Beton deutlich den Gehalt an physikalisch gebundenem Wasser(I), den Gehalt an freiem Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) sowie den Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  (IV). Der Peak der Zersetzungsreaktion des Calciumcarbonats überdeckt den Umwandlungspeak der CSH(I)- und CSH(II)-Phasen, die dadurch nur schwer nachzuweisen sind.

#### Unversiegelt gelagerter Beton

Bei den unversiegelt gelagerten Proben ist mit zunehmender Lagerungsdauer eine Abnahme des Gehalts an physikalisch gebundenem Wasser zu erkennen. Die vier Betonsorten verhalten sich dabei i.w. gleich. Nach 3-monatiger Lagerungsdauer ist noch ein endothermer Peak erkennbar (I), der aber bereits nach 6-monatiger Lagerungsdauer verschwindet. Bei den Betonen I, II und III bleibt nach allen Lagerungszeiten der Gehalt an freiem Calciumhydroxid unverändert. Bei Beton IV ist jedoch eine Abnahme bei den 3-12 Monate gelagerten Proben zu erkennen. Der besonders bei den Proben der Betone I, II und III kleine Peak der Kalksteinsäuerung (III) zeigt nur geringe Karbonatisierungen an. Der i. w. unveränderte Gehalt an freiem Kalk belegt, daß in Proben keine  $\text{Ca(OH)}_2$  verbrauchenden hydrothermalen Reaktionen mit  $\text{SiO}_2$  ablaufen. Eine Ausnahme bildet dabei Beton IV. Es ist nicht auszuschließen, daß hier trotz des unversiegelten Zustandes  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Reaktionen ablaufen. Diese wären eher in der Probenmitte zu vermuten, aus der das physikalisch gebundene Wasser nur langsam entweichen kann. Ein Grund dafür, daß derartige Reaktionen bei den unversiegelt gelagerten Proben des Be-

ton IV durch die anderen Untersuchungsmethoden (Porosimetrie) nicht nachgewiesen wurden, wäre demnach in unterschiedlicher Probennahme (Mitte-Rand) zu suchen, der scheinbar höhere Gehalt an  $\text{Ca(OH)}_2$  bei der 6 Monate gelagerten Probe gegenüber der 3 Monate gelagerten Probe des Beton IV könnte auch darauf zurückgeführt werden.

### Versiegelt gelagerter Beton

Bei den versiegelt gelagerten Proben ist bei allen Lagerungsdauern nahezu der gleich Gehalt an physikalisch gebundenem Wasser wie bei den unbeanspruchten Proben festzustellen (I). Eine Ausnahme bildet die 12 Monate gelagerte Probe des Beton IV. Der Calciumhydroxidgehalt nimmt bei allen Betonen mit der Lagerungsdauer deutlich ab. Bei den Proben des Beton IV ist schon nach 3 Monaten kein  $\text{Ca(OH)}_2$  mehr nachweisbar, bei den anderen 3 Betonen ist der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Peak nach 6-monatiger Lagerung verschwunden. Beton 3 zeigt bei der 12 Monate gelagerten Probe wieder einen  $\text{Ca(OH)}_2$ -Peak. Auch hier sind Effekte der Probennahme (Rand- Mitte) nicht auszuschließen. Alle Proben zeigen mit der Lagerungsdauer zunehmende Umwandlungsreaktionen, die auf die Neubildung von CSH-Phasen hinweisen (IV, V). Ein kleiner, neu auftretender Peak im Bereich  $900^\circ\text{C}$  (VI) könnte auf das Vorhandensein des 11 A-Tobermorits hindeuten /4/, das auch durch die Röntgenfeinstrukturanalyse des versiegelt gelagerten Betons IV gefunden wurde.

Die Ergebnisse der DTA-Untersuchungen stützen i.w. die Folgerungen, die aus den Porenstrukturuntersuchungen gezogen wurden. Zusätzlich müssen jedoch bei Beton IV hydrothermale Reaktionen zwischen  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{SiO}_2$  in der Mitte der unversiegelt gelagerten Proben vermutet werden, weil der Verbrauch von  $\text{Ca(OH)}_2$  in diesen Proben keine andere Erklärung findet.

### 5. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit war es, Auswirkungen unterschiedlicher Lagerungsbedingungen auf die korrosionsschützenden Eigenschaften von Beton auf Spann- und Betonstähle zu klären. Dazu wurden der zeitliche Ablauf von Druck- und Spaltzugfestigkeit, von Karbonati-

sierungstiefen und pH-Wertänderungen sowie Änderungen der inneren Struktur von 4 Betonsorten verfolgt.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß sich das Verhalten von unversiegelt und versiegelt bei 95°C gelagerten Betonprobekörpern deutlich unterscheidet. So weist die Druckfestigkeit versiegelt gelagerter Probekörper in nahezu allen Fällen höhere Werte auf als die der unversiegelt gelagerten. Ein besonders großer Unterschied zeigt sich bei Beton IV, bei dem sich durch die Zugabe von Flugasche die bei allen versiegelten Probekörpern ablaufenden hydrothermalen Reaktionen zwischen Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) und dem in diesem Fall reaktionsfreudigen  $\text{SiO}_2$  zu neuen Phasen führten, die einen festigkeitssteigernden Einfluß haben. Dies wirkt der thermisch verursachten Entfestigung der Zementsteinmatrix entgegen und kann sie in der Wirkung sogar aufheben. Bei den Spaltzugfestigkeiten liegen die Verhältnisse naturgemäß ähnlich. Die Beurteilung der Korrosionserscheinungen an den einbetonierten Betonstabstählen III U und III S, dem Spannstahleinzeldraht und der Spannstahlritze im Hüllrohr erbrachte, daß alle Stähle nach allen Lagerungsbedingungen und Lagerungszeiten bis zu 12 Monaten keine Korrosionserscheinungen zeigten. Aus der Kenntnis der Ergebnisse der Untersuchungen insgesamt ist jedoch folgendes dazu zu bemerken: Wie bekannt, trägt das bei normal erhärtetem Beton bei der Hydratation des Portlandzementklinkers freigesetzte  $\text{Ca(OH)}_2$  wesentlich zu dem hohen pH-Wert des Porenwassers in der Zementsteinmatrix von pH 12 bei. Das garantiert den Korrosionsschutz der Bewehrung, indem die Passivierung der Stahloberfläche im alkalischen Milieu aufrechterhalten bleibt. Die bei hydrothormaler Beanspruchung des Betons eintretenden Reaktionen und Neubildungen ( $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Reaktion) können jedoch zu einem vollständigen Verbrauch des  $\text{Ca(OH)}_2$  führen und das alkalische Milieu des Betons aufheben. Besonders bei Zusätzen an Flugasche kann dadurch ein Verlust des Korrosionsschutzes eintreten, der nach der Lagerungszeit von nur 12 Monaten (im Hinblick auf die Lebensdauer von Betonbauwerken) noch nicht nachgewiesen werden konnte. Nur Untersuchungen über noch längere Zeitläufe könnten dazu Aussagen machen.

Die Auswirkungen der verschiedenen Lagerungsbedingungen auf die Karbonatisierungstiefen waren durch eine Lagerung bei Normklima am größten. Bei versiegelter Lagerung waren auch nach 12 Monaten durch die Verhinderung der Gasdiffusion von  $\text{CO}_2$  durch die wassergefüllten Poren keine Karbonatisierungserscheinungen festzustellen.

Die Auswirkungen der Lagerungsbedingungen auf Strukturveränderungen wurden mit Hilfe von 3 Analysemethoden untersucht. Dabei zeigten die Röntgenfeinstrukturanalyse und die Differentialthermoanalyse das Auftreten einer CSH-II-Phase durch die hydrothermale Lagerung. Die versiegelte Lagerung führte zu einem Verschwinden des  $\text{Ca(OH)}_2$  durch die o.a. Reaktion. Die Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie zeigen, daß eine unversiegelte Lagerung zu einer starken Vergröberung der Porenstruktur führt, die zu den festgestellten Festigkeitsverlusten beiträgt. Die versiegelte Lagerung verändert die Porenstruktur der Betone derart, daß zum einen auch Poren mit größeren Porenradien als im unbeanspruchten Beton entstehen, zum anderen eine stark erhöhte Porosität im Bereich kleinerer Porenradien auftritt. Diese Verfeinerung der Struktur wird wiederum durch die hydrothermale Reaktion zwischen  $\text{Ca(OH)}_2$  mit  $\text{SiO}_2$  und die damit verbundene Neubildung von CSH-Phasen erklärt. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt bei dem Flugaschebeton IV zu finden, der dadurch die höchsten Festigkeiten aufweist.

## 6. Ausblick

Die Ergebnisse des durchgeführten Forschungsvorhabens zeigen, daß bei Lagerungen von Beton bei  $95^\circ\text{C}$  im Beton Reaktionen ablaufen, die erhebliche Auswirkungen auf sein mechanisches und physikalisch-chemisches Verhalten haben. Aus Kostengründen war der Untersuchungsumfang des Forschungsvorhabens in einigen Punkten eingeschränkt. Das betrifft zum einen die Zahl der Klimabeanspruchungen, denen die Betone ausgesetzt waren, zum anderen die Beanspruchungsdauer. Für eine genauere Vorhersage des Verhaltens verschiedener Betonsorten in massigen Bauteilen unter erhöhten Temperaturen ist es nach den Erfahrungen der vorliegenden Untersuchungen notwendig, noch die Auswirkungen von mindestens 2 Beanspruchungstemperaturen (z.B.  $70^\circ\text{C}$  und  $105^\circ\text{C}$ ) zu erforschen, und Lagerungsdauern von mehreren Jahren, inclusive Zyklen von Trocknung und Wiederbefeuchtung, vorzusehen. Im Verlauf dieser längeren Lagerungsdauern, die den Betriebszeiten von Bauwerken der Energietechnik eher entsprechen, könnte dann der Verlauf der sich nach kürzeren Lagerungszeiten angekündigten pH-Werterniedrigungen weiter verfolgt werden und festgestellt werden, ob dies wirklich zur Korrosion der einbetonierten Stähle führt, und welche Korrosionsvoraussetzungen aus Kapitel 2 vor-

## 7. Literatur

- /1/ Kordina, K.; Schneider U.; Diederichs, U.: SBB unter hypothetischen Störfallbelastungen (Teil B: Wasserdampffreisetzung), Bericht über eine im Auftrage der KFA-Jülich durchgeführte Untersuchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, April 1982 (unveröffentlicht).
- /2/ Seeberger, J.: Festigkeitsverhalten und Strukturveränderungen von Beton bei Temperaturbeanspruchung bis 250 °C, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1981.
- /3/ Schneider, U.; Diederichs, U.; Ehm, C.: Hydrothermal Effects on the Microstructure and Corrosion Properties of Concrete, Proceedings of the 7th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Volume H, Paper H 3/2, Chicago, USA, 22 - 26 August 1983.
- /4/ Seeberger, J.; Kropp, J.; Hilsdorf, H.K.: Festigkeitsverhalten und Strukturveränderungen von Beton bei hohen Temperaturen bis 250°C. Heft 360 des DAfStB Berlin 1985.
- /5/ Heller, Taylor: Crystallographic Data for the Calcium-Silicates, London 1957.
- /6/ Knöfel, D.: Carbonatisierung von Beton. Sonderheft 6 Bautenschutz und Bausanierung. März 1983.
- /7/ Schneider, U.; Diederichs, U.; Hinrichsmeyer, K.: Nachweis von Strukturveränderungen beim Erhitzen von Zementstein und Mörtel durch Quecksilberporosimetrie. TIZ-Fachberichte, Vol. 107, No. 2, S. 102-109, 1983.
- /8/ Odler, I.: Die Eigenschaften und Struktur des warmbehandelten Portlandzementes. Tonindustriezeitung, Vol. 100, Nr. 1, S.29-33, 1976.

- /9/ Assarsson, G.O : Hydrothermale Reaktionen zwischen Calciumhydroxid und kieselensäurehaltigen Stoffen bei 120°C-220°C. ZKG, Vol. 14, Heft 12, S.537, 1961.
- /10/ Kondo, R.: Kinetic Study on Hydrothermal Reaction between Lime and Silica. Proc. First Intern. Symp. on Autocl. Silc. Build. Products. 92, London 1965.
- /11/ Hilsdorf, H.K. et al.: HHT-Betonversuche - Zwischenprogramm - Korrosion, Untersuchung im Auftrag der Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Mannheim. Bericht des Instituts für Baustofftechnologie, Universität Karlsruhe, 1981

## Tabellen

- 1 Betondaten
- 2 Übersicht über die Versuchsvariablen
- 3 Untersuchungen der Probekörper nach Klimalagerung
- 4 Druckfestigkeit nach Klimalagerung
- 5 Rohdichte nach Klimalagerung
- 6 Spaltzugfestigkeit nach Klimalagerung
- 7 Karbonatisierungstiefen
- 8 pH-Werte von Betonsuspensionen
- 9 Abkürzungen für Zementsteinmatrixbestandteile
- 10 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen der Betone, die bei 95 °C/95 % r.F. (unversiegelt) gelagert wurden
- 11 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen der Betone, die bei 95 °C/100 % r.F. (versiegelt) gelagert wurden
- 12 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen der Betone, die der zyklischen Lagerung unterworfen waren
- 13 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen von 12 Monate lang Norm-gelagerten Betonen
- 14 Umwandlungsreaktionen im Beton bei Temperaturbeanspruchung



Tabelle 1    Betondaten

Ausgangsstoffe [kg/m³]				
	Beton			
	I	II	III	IV
Zement PZ 35 F	360	360	360	280
Wasser	252	180	170	210
quarzitischer Sand 0/2 mm	671	671	671	671
quarzitischer Kies 2/8 mm	510	510	510	510
quarzitischer Kies 8/16 mm	780	780	780	780
Betonverflüssiger (Sica)	-	-	10,8 <sup>1)</sup>	-
WZ/-Wert	0,70	0,50	0,47	0,75 <sup>2)</sup>
Flugasche (EFA-Füller)	-	-	-	80

1) 3 % v. Z.G.

2)  $W/(Z + FA/2) = 0,66$

Frischbetonwerte				
	Beton			
	I	II	III	IV
Ausbreitmaß [cm]	51,5	32,5	38,0	33,5
Verdichtungsmaß v	1,01	1,19	1,15	1,09
Luftporengehalt [%]	1,25	2,8	2,5	1,8
Rohdichte [kg/dm³]	2,38	2,40	2,42	2,41

Festbetonwerte				
	Beton			
	I	II	III	IV
Rohdichte (28 d) [kg/dm³]	2,31	2,36	2,39	2,35
Druckfestigkeit (28 d, 15 cm-Würfel) [N/mm²]	35,0	52,0	66,0	44,0

Tabelle 2 Übersicht über die Versuchsvariablen

Beton	Hoher W/Z-Wert (I)	Niedriger W/Z-Wert (II)
	Niedriger W/Z-Wert + BV (III)	Mit Flugasche (IV)

Stahl	Betonstahl BSt 420/500	Stabstahl Ø 8 mm III U Stabstahl Ø 16 mm III S
	Spannstahl	Draht Ø 5 mm (profiliert)
		7-Draht-Litze (St 1570/1770) Ø 12,5 mm (0,5 Zoll) im Hüllrohr

Betonüber- deckung	2 cm	4 cm (außer Litze)
-----------------------	------	--------------------

Hydrothermale Beanspruchung	A: 95 °C/ 95 % r.F. - unversiegelt	
	B: 95 °C/100 % r.F. - versiegelt	
	Z: 95 °C/ 95 % r.F.	20 °C/65 % r.F.
	V: 20 °C/ 65 % r.F.	

Dauer	A und B: 3, 6, 12 Monate	
	Z:	3 Wochen 1 Woche
	V:	12 Monate

### Tabelle 3 Untersuchungen nach Klimalagerung

- a) Aufspalten der Probekörper, Freilegen der Stahleinlagen
- b) Beurteilung von Korrosionserscheinungen nach Augenschein, fotografische Dokumentation
- c) Indikatorprüfung
- d) Bestimmung des pH-Wertes an Betonaufschlämmungen
- e) Bestimmung von Veränderungen des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts mittels Differentialthermo- und Röntgenstrukturanalyse
- g) Bestimmung der Porenstruktur durch Quecksilberporosimetrie
- h) Bestimmung der Druckfestigkeit von Probekörpern ohne Stahleinlage

Tabelle 4 Druckfestigkeit nach Klimalagerung

$B_{\text{Druck}}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Beton			
	I	II	III	IV
$B_{W15,28}$	35,0	52,0	66,0	44,0
$B_{ZYL,VE}$	31,4 1,0 *)	53,0 1,0	61,7 1,0	48,9 1,0
$B_{ZYL, 3 \text{ Mon.}}$ unversiegelt	15,9 0,51	28,8 0,54	44,7 0,72	26,0 0,53
$B_{ZYL, 3 \text{ Mon.}}$ versiegelt	21,0 0,67	35,8 0,68	40,0 0,65	36,8 0,75
$B_{ZYL, 6 \text{ Mon.}}$ unversiegelt	17,9 0,57	26,8 0,51	39,5 0,65	24,1 0,49
$B_{ZYL, 6 \text{ Mon.}}$ versiegelt	25,9 0,82	32,4 0,61	51,6 0,84	47,0 0,96
$B_{ZYL, 9 \text{ Mon.}}$ Zyklus	19,1 0,61	36,5 0,69	49,2 0,80	30,4 0,62
$B_{ZYL, 12 \text{ Mon.}}$ unversiegelt	18,9 0,60	33,3 0,63	49,7 0,81	32,7 0,67
$B_{ZYL, 12 \text{ Mon.}}$ versiegelt	30,0 0,96	40,0 0,75	63,0 1,02	58,0 1,19
$B_{ZYL, 12 \text{ Mon.}}$ Normklima	30,2 0,96	47,3 0,89	61,8 1,0	44,5 0,91

\*) Abgesetzte Zahlen: bezogene Werte

Tabelle 5 Rohdichte nach Klimalagerung

$\rho$ [kg/dm <sup>3</sup> ]	Beton			
	I	II	III	IV
$\rho_{28}$	2,31	2,36	2,39	2,35
$\rho_{VE}$	2,24	2,27	2,34	2,32
$\rho_{Zyklus}$	2,20	2,20	2,28	2,23
$\rho_{12 \text{ Mon.}}$ unversiegelt	2,14	2,20	2,27	2,24
$\rho_{12 \text{ Monate}}$ versiegelt	2,21	2,27	2,33	2,30
$\rho_{12 \text{ Monate}}$ Normklima	2,20	2,26	2,30	2,27

Tabelle 6 Spaltzugfestigkeit nach Klimalagerung

$B_{sz}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Beton			
	I	II	III	IV
$B_{sz}$ 3 Monate unversieg.	1,73 0,69 <sup>*)</sup>	2,61 0,80	3,91 1,25	1,85 0,76
$B_{sz}$ 3 Monate versiegelt	1,76 0,71	3,00 0,91	3,97 1,27	3,64 1,49
$B_{sz}$ 6 Monate unversieg.	1,39 0,56	2,61 0,80	3,27 1,04	2,12 0,87
$B_{sz}$ 6 Monate versiegelt	2,32 0,93	2,62 0,80	5,09 1,63	3,94 1,61
$B_{sz}$ 9 Monate Zyklus	1,70 0,68	2,04 0,62	2,83 0,9	1,54 0,63
$B_{sz}$ 12 Mon. unversieg.	1,27 0,51	2,36 0,72	2,33 0,74	1,91 0,78
$B_{sz}$ 12 Mon. versiegelt	1,85 0,74	1,94 0,59	4,00 1,28	4,40 1,80
$B_{sz}$ 12 Mon. Normklima	2,49 1,0	3,28 1,0	3,13 1,0	2,44 1,0

<sup>\*)</sup> Abgesetzte Zahlen: bezogene Werte

Tabelle 7    Karbonatisierungstiefen in mm

Lagerung	Beton			
	I	II	III	IV
3 Monate unversiegelt	5	2-3	2	3
3 Monate versiegelt	3-4	0	0	2
6 Monate unversiegelt	5-6	3	2-3	5
6 Monate versiegelt	0	0	0	2
9 Monate Zyklus	5-7	3	2	4
12 Monate unversiegelt	5-6	1	1	3
12 Monate versiegelt	0	0	0	0
12 Monate Normklima	10-11	5-6	1-2	8

Tabelle 8 pH-Werte von Betonsuspensionen

Lagerung	Beton			
	I	II	III	IV
3 Monate unversiegelt	12,5	12,5	12,5	12,5
3 Monate versiegelt	12,5	12,5	12,5	10,5
6 Monate unversiegelt	12,75	12,75	12,75	12,55
6 Monate versiegelt	11,7	11,8	12,0	11,5
6 Monate Normklima	12,0	12,3	12,2	12,0
9 Monate Zyklus	12,3	12,3	12,3	12,2
12 Monate unversiegelt	12,5	12,45	12,4	12,2
12 Monate versiegelt	12,1	12,2	12,3	11,1



Tabelle 9 Abkürzungen für Zementsteinmatrixbestandteile

CSH-II =  $1,5 - 2,0 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1 - 4 \text{ H}_2\text{O}$

CH = Calciumhydroxid  $\text{Ca(OH)}_2$

Cc = Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$

Fdsp. = Feldspat, Ca, Na, K-Alumosilicat

Qz = Quarz,  $\text{SiO}_2$

G = Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

E = Ettringit, Ca-Al-Trisulfat,  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$

PZ-Kl. = Tricalciumsilicat, Alit,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$

Tabelle 10 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen der Betone, die bei 95 °C/95 % r.F. (unversiegelt) gelagert wurden\*)

Lagerungsdauer/Probe	CSH II	CH	Cc	Fdsp.	Qz
<u>3 Monate</u>					
I 1	8	70	12	4	40
II 5	10	28	7	4	60
III 1	8	30	6	6	70
IV 6	16	20	12	8	73
<u>6 Monate</u>					
I 4	10	60	17	7	74
II 2	6	38	21	8	> 100
III 2					
IV 4	12	42	20	5	> 100
<u>12 Monate</u>					
I 3	Mitte	11	85	14	100
	Rand	5	5	82	58
	3cm v.R.	10	67	10	83
II 3	Mitte	6	24	25	> 100
	Rand	6	8	55	> 100
	2cm v.R.	8	33	22	> 100
III 7	Mitte	7	20	16	> 100
	Rand	5	20	40	> 100
		7	26	15	> 100
IV 2	Mitte	-	-	-	-
	Rand	7	14	53	> 100
	2cm v.R.	15	20	12	> 100

\*) Die Zahlenwerte sind relative Werte, die auf eine Maximalintensität 100 bezogen sind.

Tabelle 11 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalysen der Betone,\*)  
die bei 95 °C/100 % r.F. (versiegelt) gelagert wurden

Lagerungs- dauer/Probe	CSH-II	CH	Cc	Fdsp.	Qz
<u>3 Monate</u>					
I 7	10	11	24	10	90
II 7	11	6	12	6	50
III 8	6	4	7	5	63
IV 13	14	0	10	8	90
<u>6 Monate</u>					
I 8	8	0	32	5	64
II 1	9	0	22	11	> 100
III 3	8	8	30	6	100
IV 17	8	0	18	8	82
<u>12 Monate</u>					
I 5	9	16	18	3	> 100
II 8	10	4	20	5	> 100
III 4	7	13	14	7	> 100
IV 15	7	3	15	10	> 100

\*) Die Zahlenwerte sind relative Werte, die auf eine Maximalintensität 100 bezogen sind.

Tabelle 12 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalyse der Betone, die der zyklischen Lagerung unterworfen waren\*)

Probe	CSH-II	CH	Cc	Fdsp.	Qz
I 6	10	70	18	6	73
II 4	10	34	16	6	> 100
III 5	7	20	10	8	> 100
IV 8	18	30	15	6	60

\*) Die Zahlenwerte sind relative Werte, die auf eine Maximalintensität 100 bezogen sind.

Tabelle 13 Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturanalyse von  
12 Monate lang Norm-gelagerten Betonen \*)

Probe	CSH-II	CH	CC	Fdsp.	Qz	Gips	Ettringit	PZ- Klinker
I 2	0	58	6	6	> 100	9	5	3
II 6	0	60	8	5	> 100	7	5	5
III 6	0	28	5	8	> 100	4	4	3
IV 10	0	36	11	10	> 100	10	4	3

\*) Die Zahlenwerte sind relative Werte, die auf eine Maximalintensität 100 bezogen sind.

Tabelle 14: Umwandlungsreaktionen im Beton bei Temperaturbeanspruchung

Nr.	Temperaturbereich [°C]	Reaktion
I	50 - 150	Entwässerung der Kapillar- und Gelporen
II	500	Portlanditersetzung ( $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ )
III	573	$\alpha$ - $\beta$ -Quarzinversion
IV	780 - 800	Kalksteinentsäuerung ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ )
V	780 - 800	Umwandlung von CSH(II)-Phasen ( $\text{CSH(II)} \rightarrow \beta \text{ C}_2\text{S}$ ) (endotherm)
VI		Umwandlung von CSH(I)-Phasen (exotherm)
VII	~ 900	Zersetzung des 11 A-Tobermorit

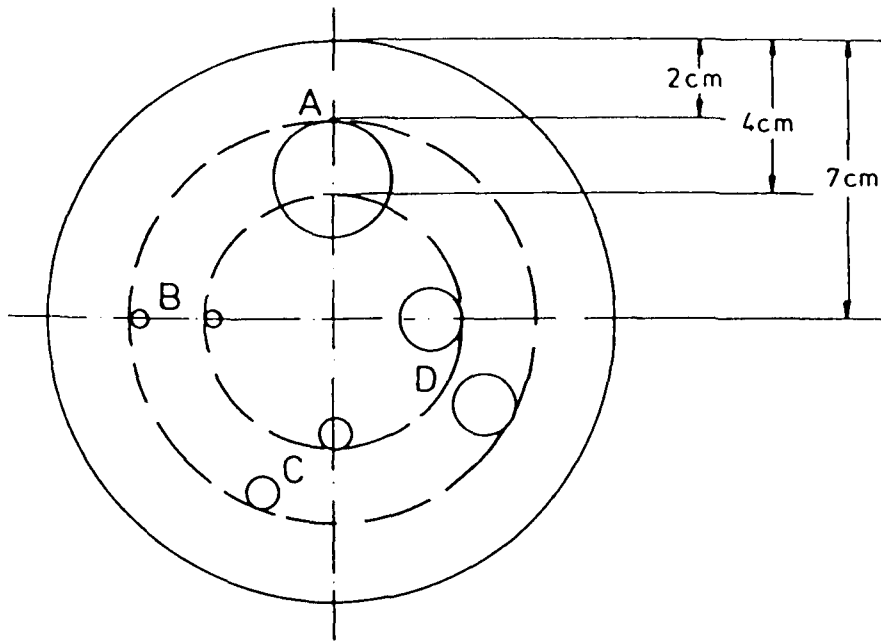
## Bilder

- 1 Probekörper
- 2 Druckfestigkeit nach Klimalagerung
- 3 Spaltzugfestigkeiten nach Klimalagerung
- 4 Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate Norm: 20 °C/65 % r.F.)
- 5 Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate unversiegelt: 95 °C/95 % r.F.)
- 6 Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate versiegelt: 95 °C/100 % r.F.)
- 7 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton I  
nach 3monatiger Lagerung
- 8 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton I  
nach 6monatiger Lagerung
- 9 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton I  
nach 12monatiger Lagerung
- 10 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton II  
nach 3monatiger Lagerung
- 11 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton II  
nach 6monatiger Lagerung
- 12 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton II  
nach 12monatiger Lagerung
- 13 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton III  
nach 3monatiger Lagerung
- 14 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton III  
nach 6monatiger Lagerung
- 15 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton III  
nach 12monatiger Lagerung

## Bilder (Fortsetzung)

- 16    Differentielle Porenradienverteilungen von Beton IV  
nach 3monatiger Lagerung
- 17    Differentielle Porenradienverteilungen von Beton IV  
nach 6monatiger Lagerung
- 18    Differentielle Porenradienverteilungen von Beton IV  
nach 12monatiger Lagerung
- 19    DTA-Diagramme von Beton I nach 3monatiger Lagerung
- 20    DTA-Diagramme von Beton I nach 6monatiger Lagerung
- 21    DTA-Diagramme von Beton I nach 12monatiger Lagerung
- 22    DTA-Diagramme von Beton II nach 3monatiger Lagerung
- 23    DTA-Diagramme von Beton II nach 6monatiger Lagerung
- 24    DTA-Diagramme von Beton II nach 12monatiger Lagerung
- 25    DTA-Diagramme von Beton III nach 3monatiger Lagerung
- 26    DTA-Diagramme von Beton III nach 6monatiger Lagerung
- 27    DTA-Diagramme von Beton III nach 12monatiger Lagerung
- 28    DTA-Diagramme von Beton IV nach 3monatiger Lagerung
- 29    DTA-Diagramme von Beton IV nach 6monatiger Lagerung
- 30    DTA-Diagramme von Beton IV nach 12monatiger Lagerung





- A: Spannstahllitze im Hüllrohr
- B: Spannstahleinzeldraht
- C: Betonstabstahl  $\varnothing 8\text{ mm}$ , III U
- D: Betonstabstahl  $\varnothing 16\text{ mm}$ , III S

Bild 1 Probekörper

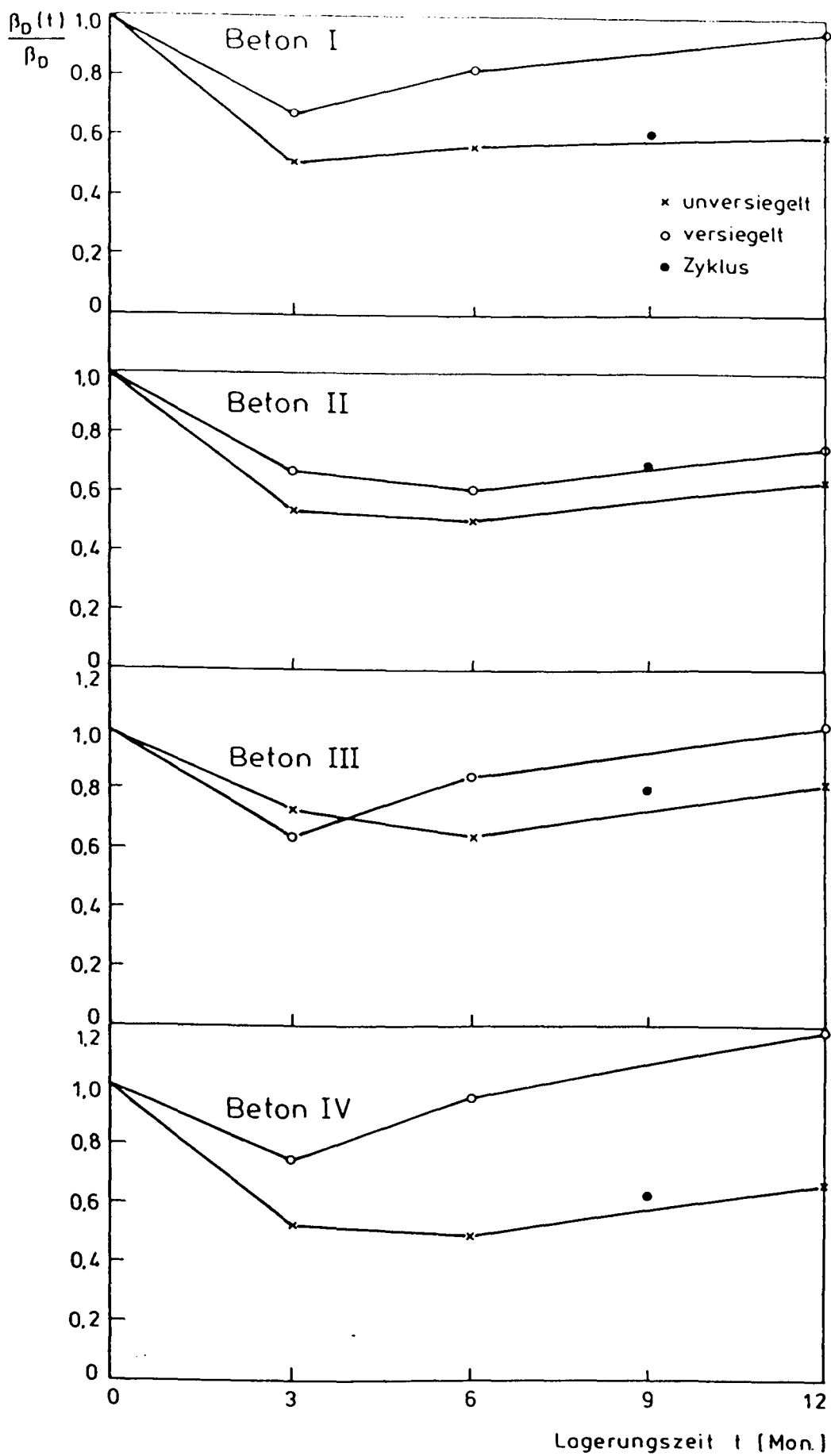


Bild 2 Druckfestigkeit nach hydrothormaler Lagerung

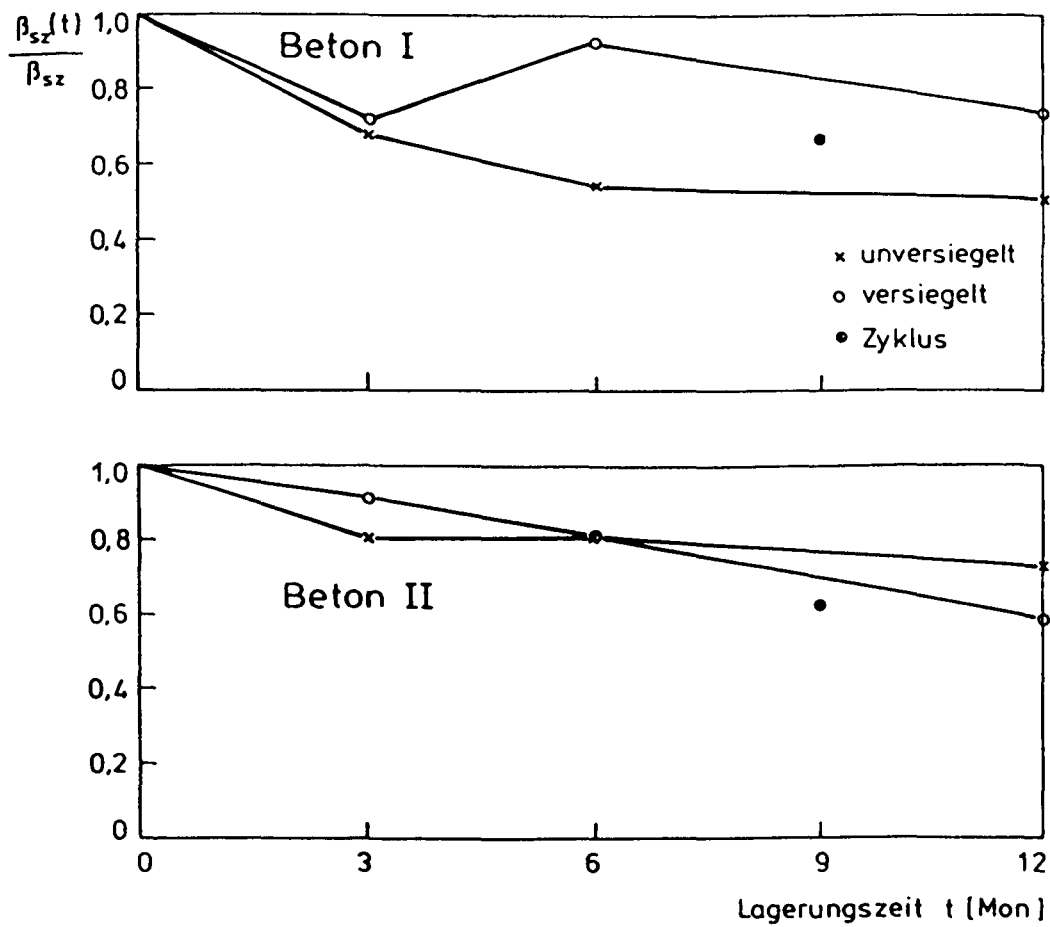


Bild 3a Spaltzugfestigkeiten nach Klimalagerung

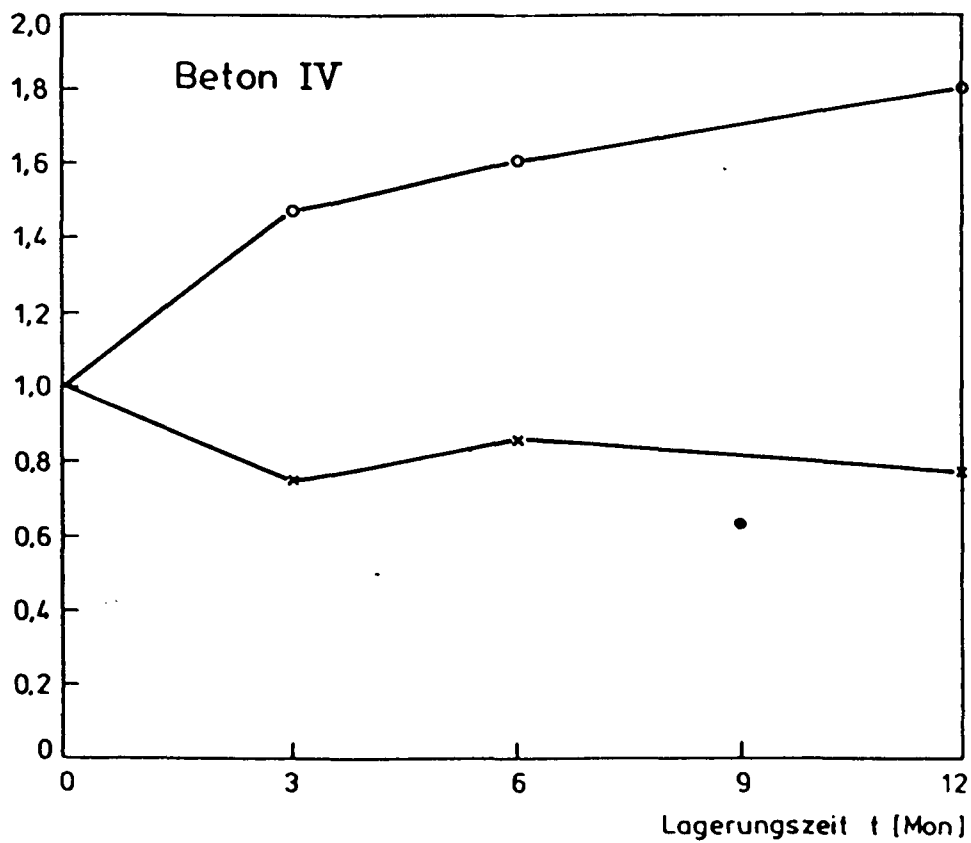
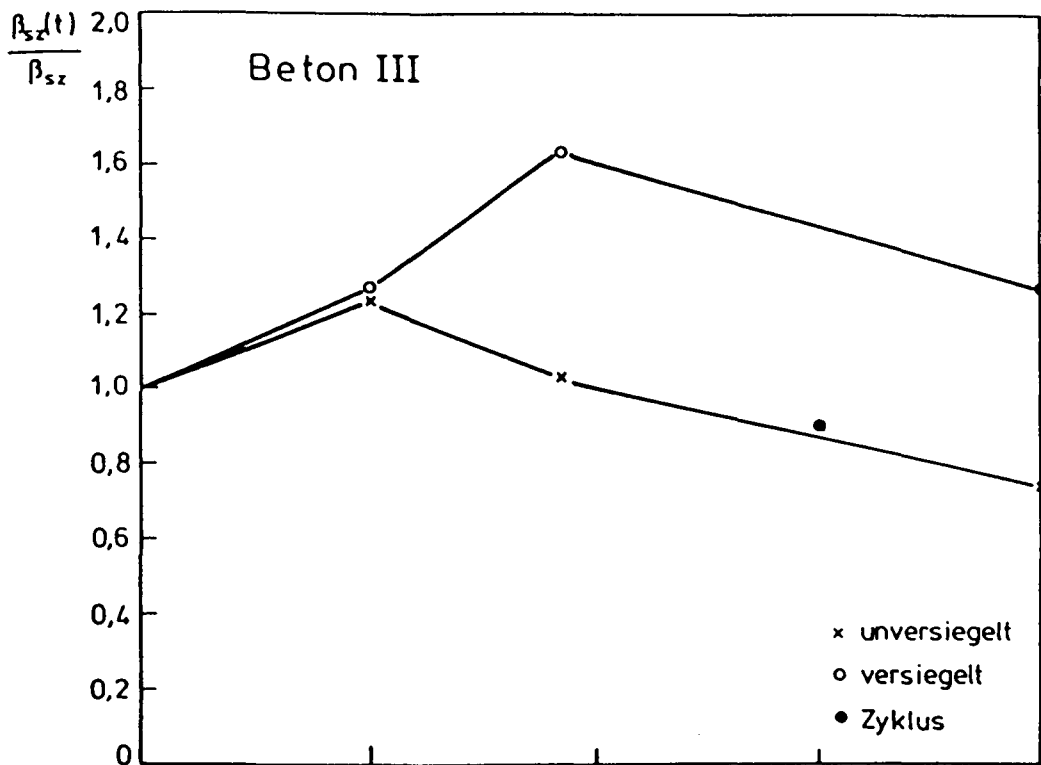
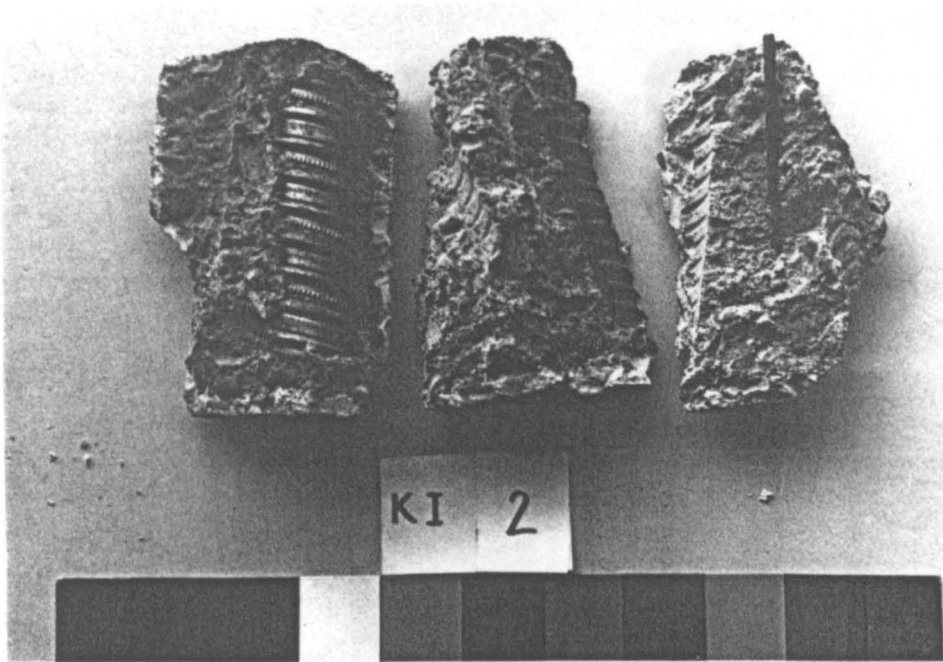
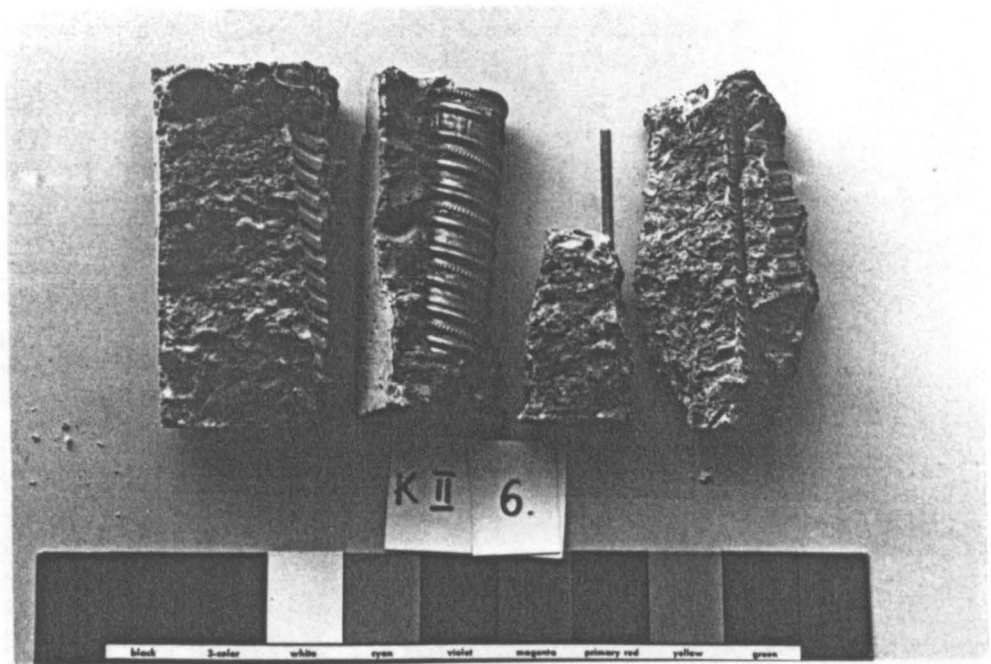


Bild 3b Spaltzugfestigkeiten nach Klimalagerung

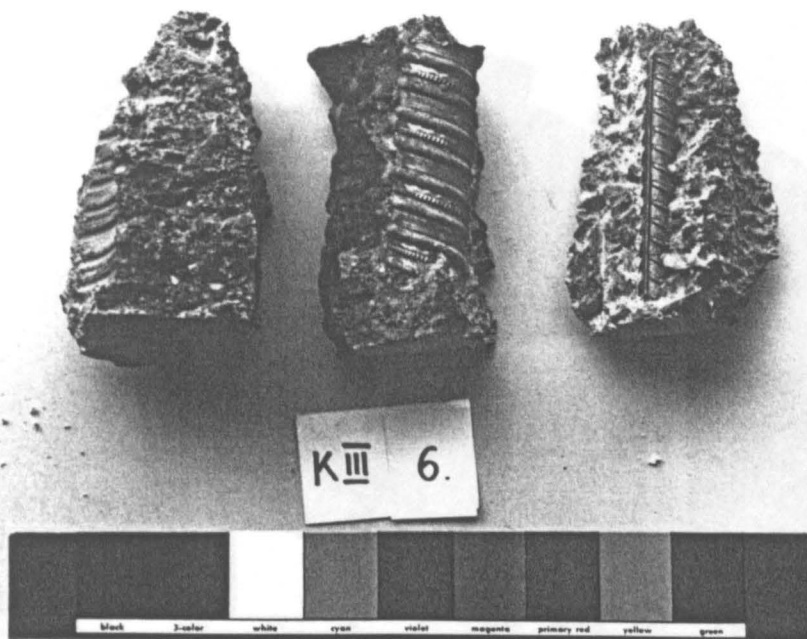


a) Beton I

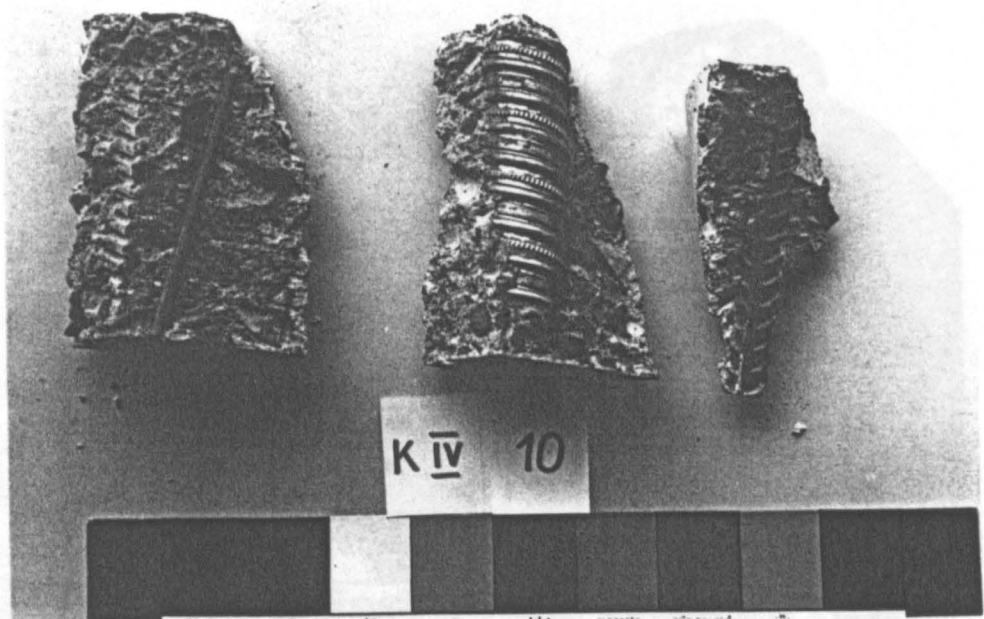


b) Beton II

Bild 4: Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate bei 20 °C/65 % r.F.)

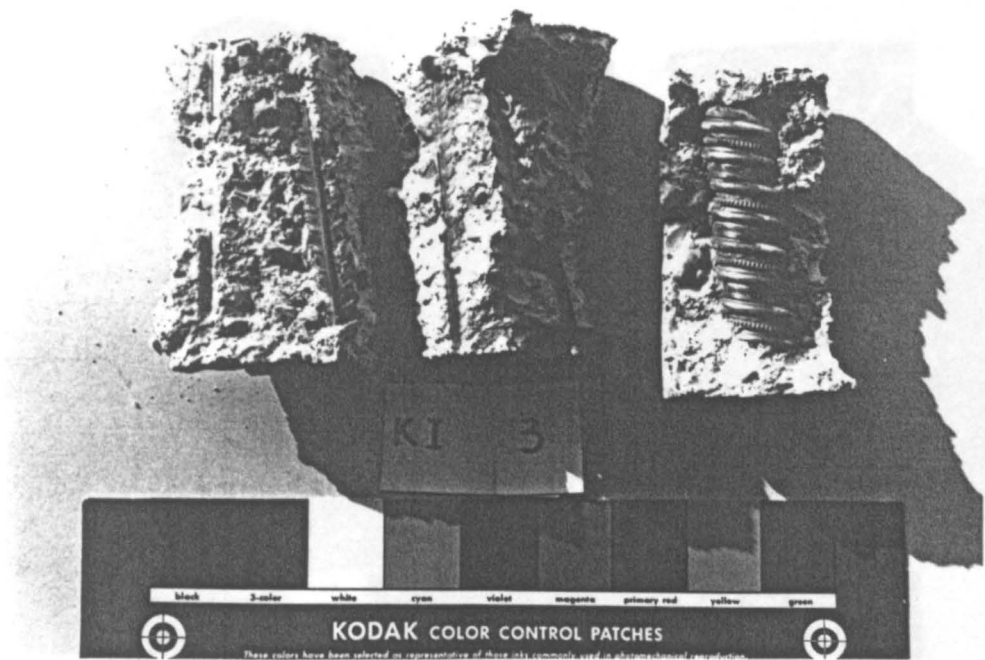


c) Beton III

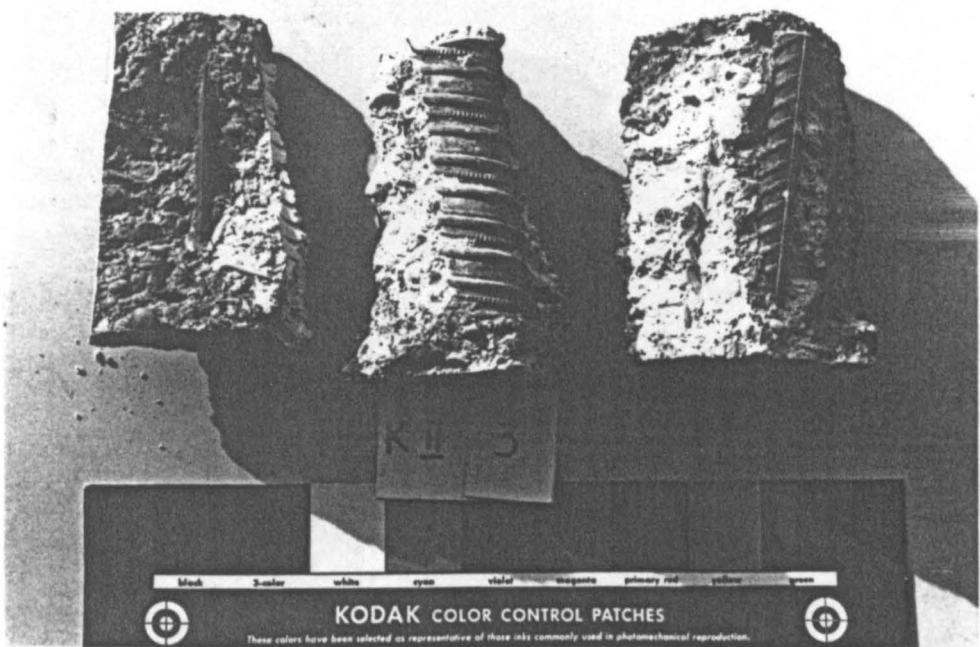


d) Beton IV

Bild 4 (Forts.): Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate bei 20 °C/65 % r.F.)

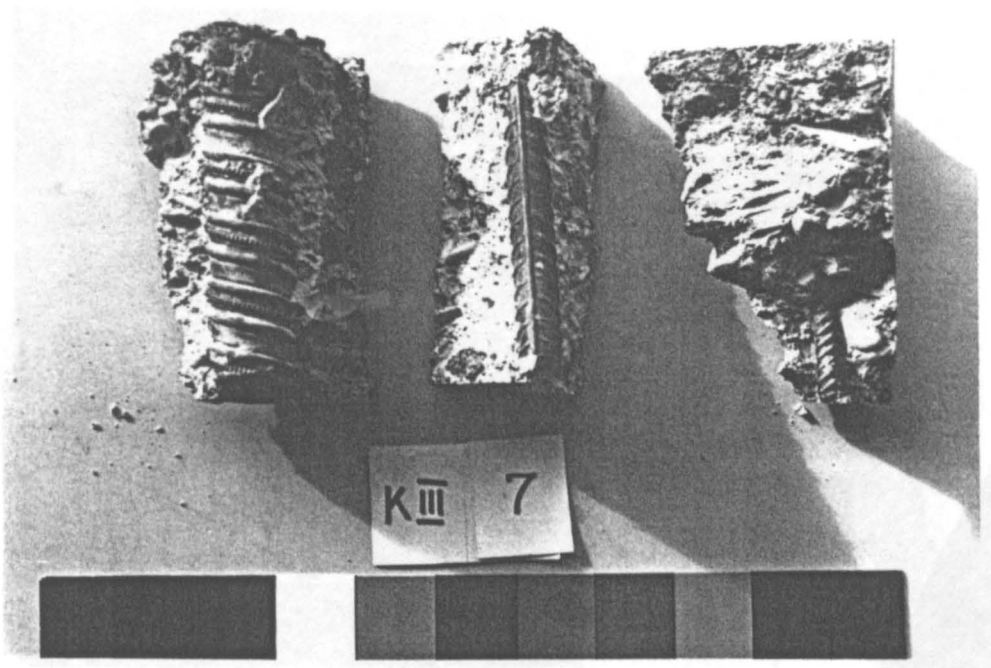


a) Beton I

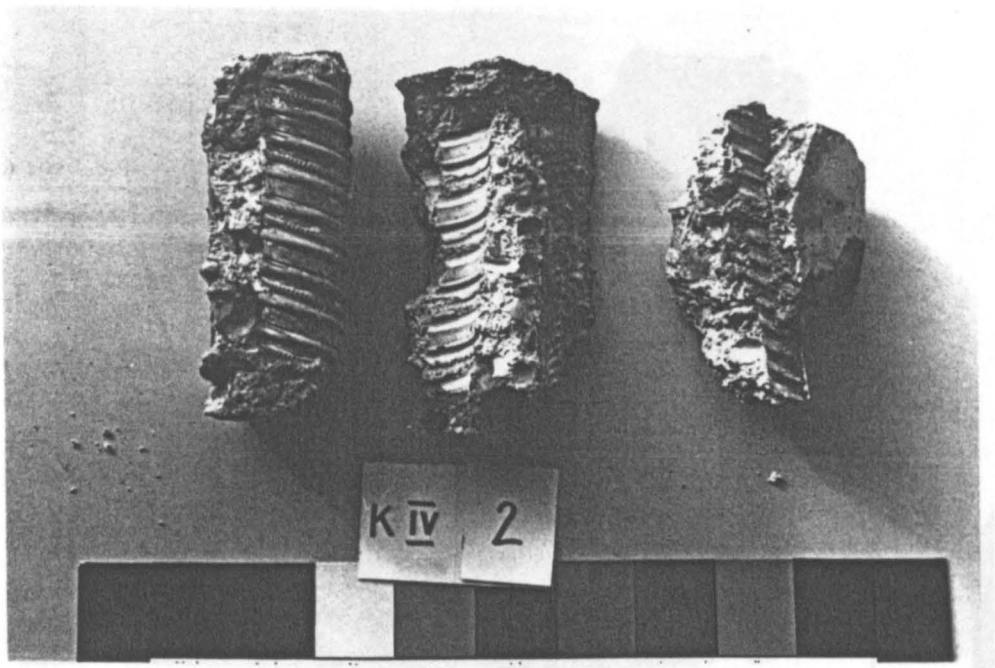


b) Beton II

Bild 5: Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate unversiegelt, 95 °C/95 % r.F.)



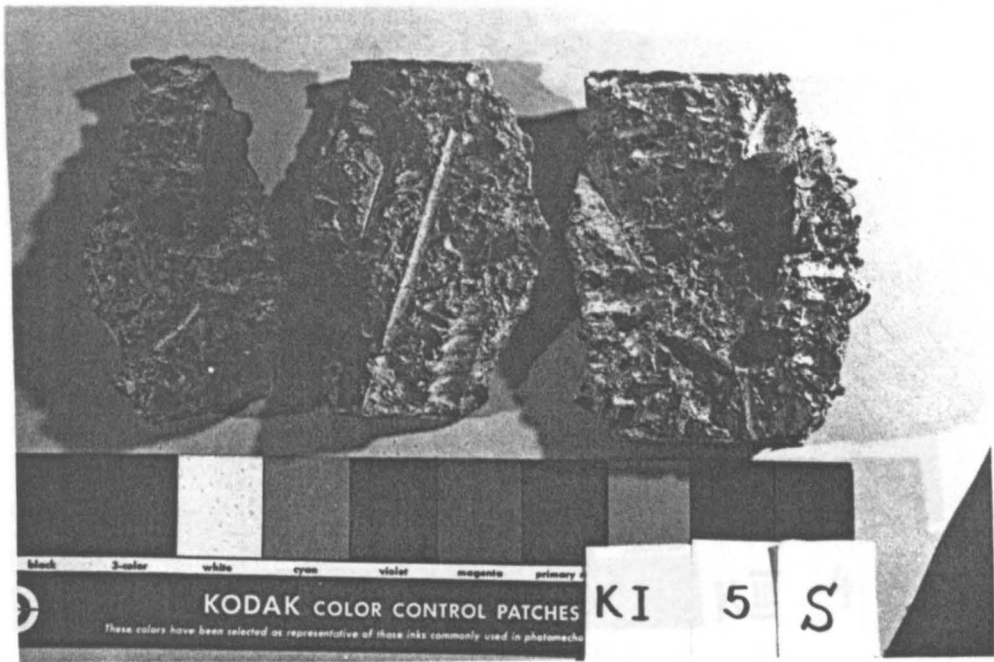
c) Beton III



d) Beton IV

Bild 5 (Forts.): Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
 (Lagerung: 12 Monate unversiegelt, 95 °C/95 % r.F.)





a) Beton I

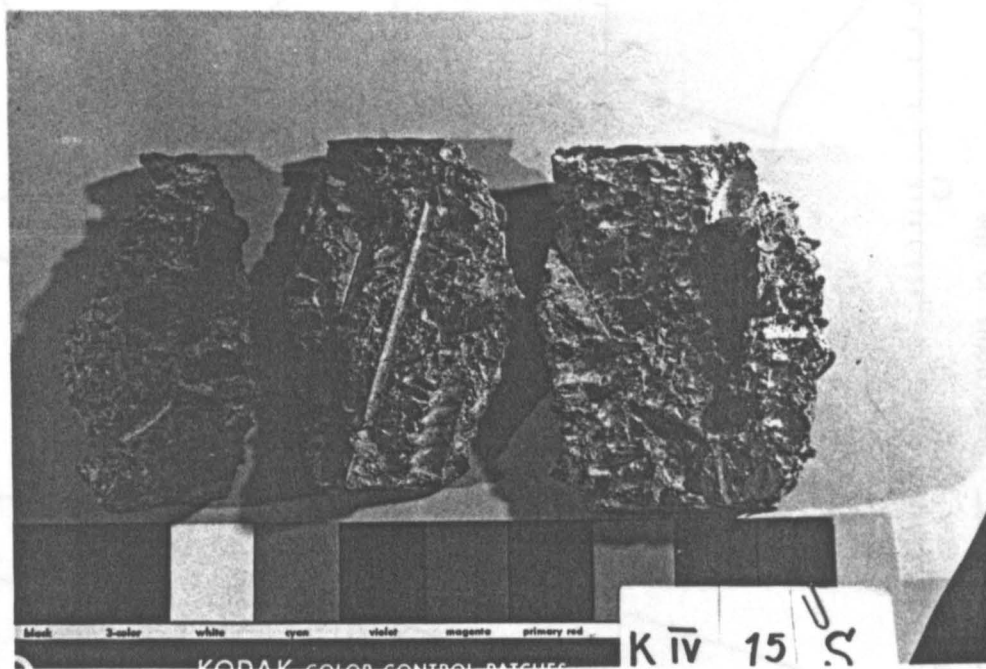


b) Beton II

Bild 6: Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate versiegelt, 95 °C/100 % r.F.)



c) Beton III



d) Beton IV

Bild 6 (Forts.): Mit Phenolphthalein behandelte Bruchstücke von Probekörpern  
(Lagerung: 12 Monate versiegelt, 95 °C/100 % r.F.)

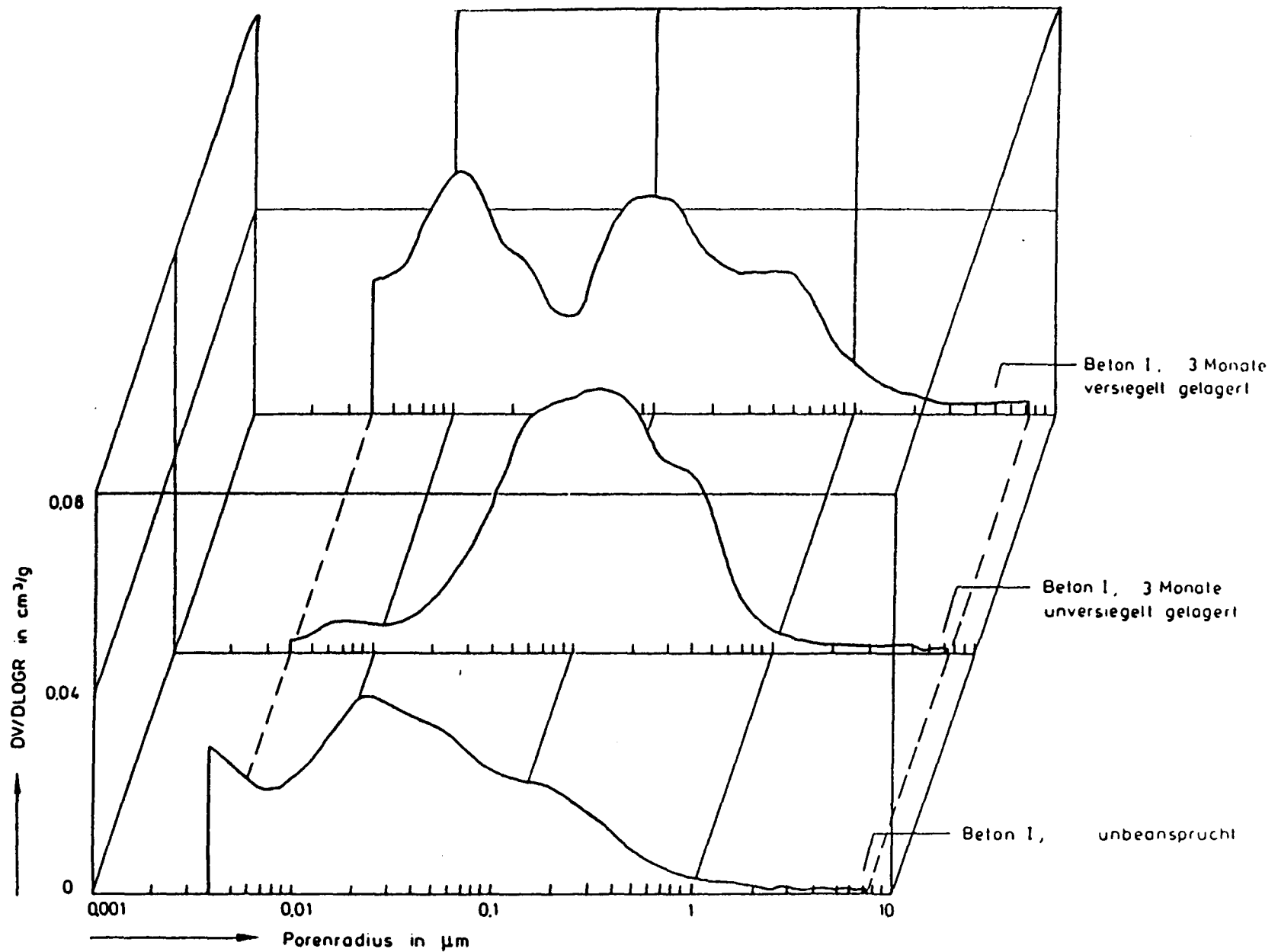
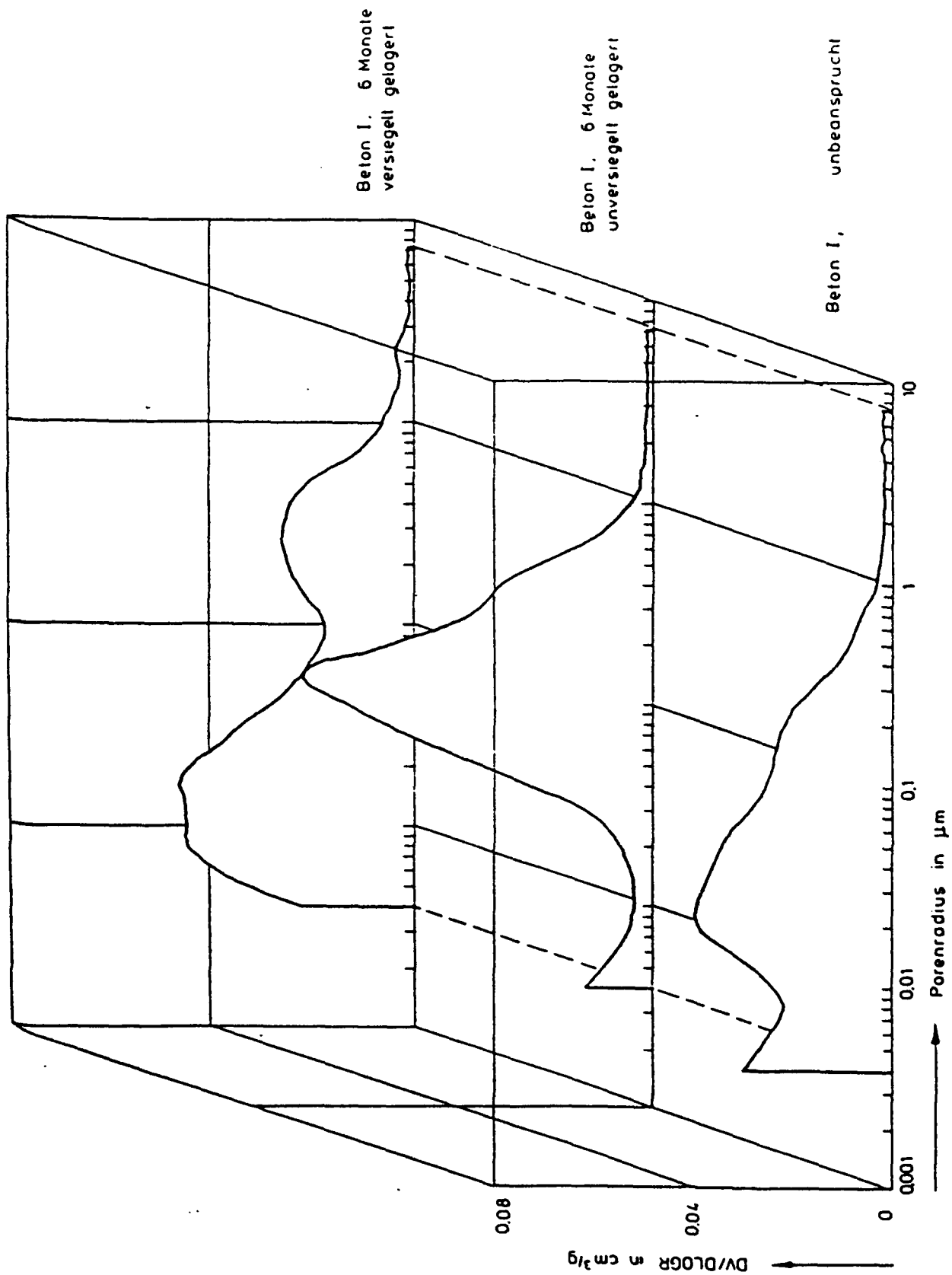
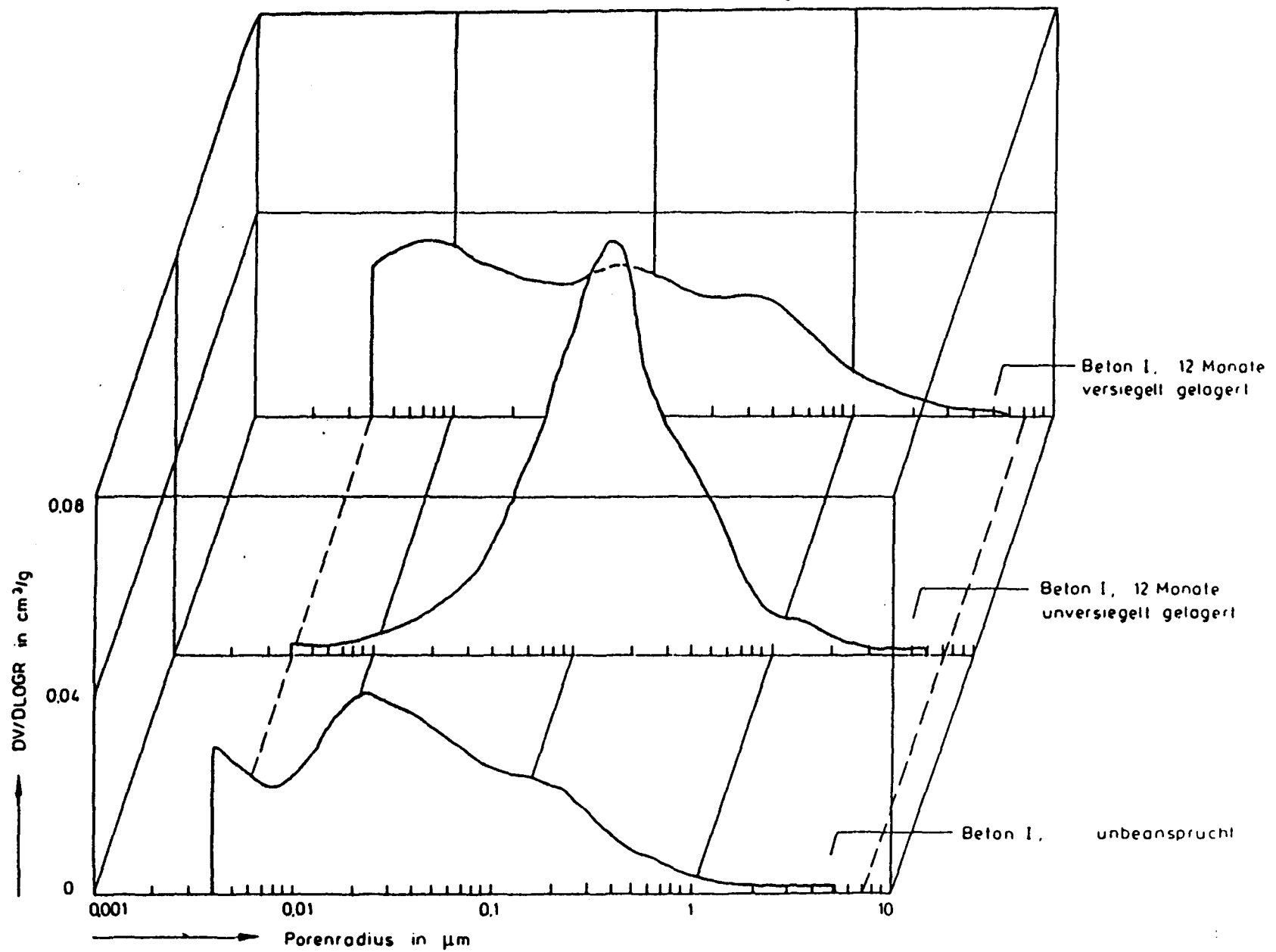


Bild 7    Differentielle Porenradienverteilungen von Beton I  
 nach 3monatiger Lagerung



**Bild 8** Differentielle Porenradienverteilungen von Beton I nach 6monatiger Lagerung



**Bild 9** Differentielle Porenradienverteilungen von Beton I nach 12monatiger Lagerung

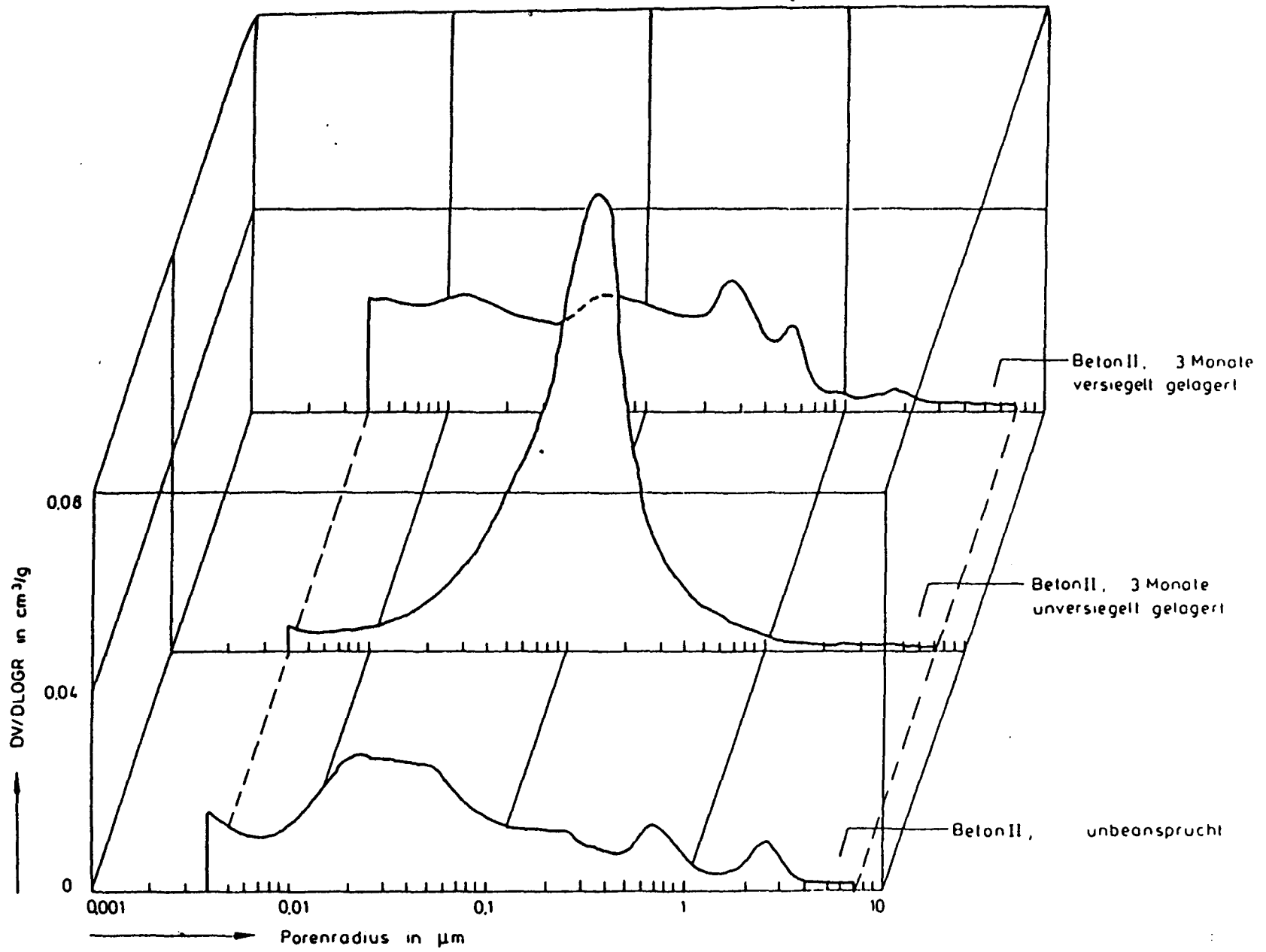


Bild 10 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton II  
 nach 3monatiger Lagerung

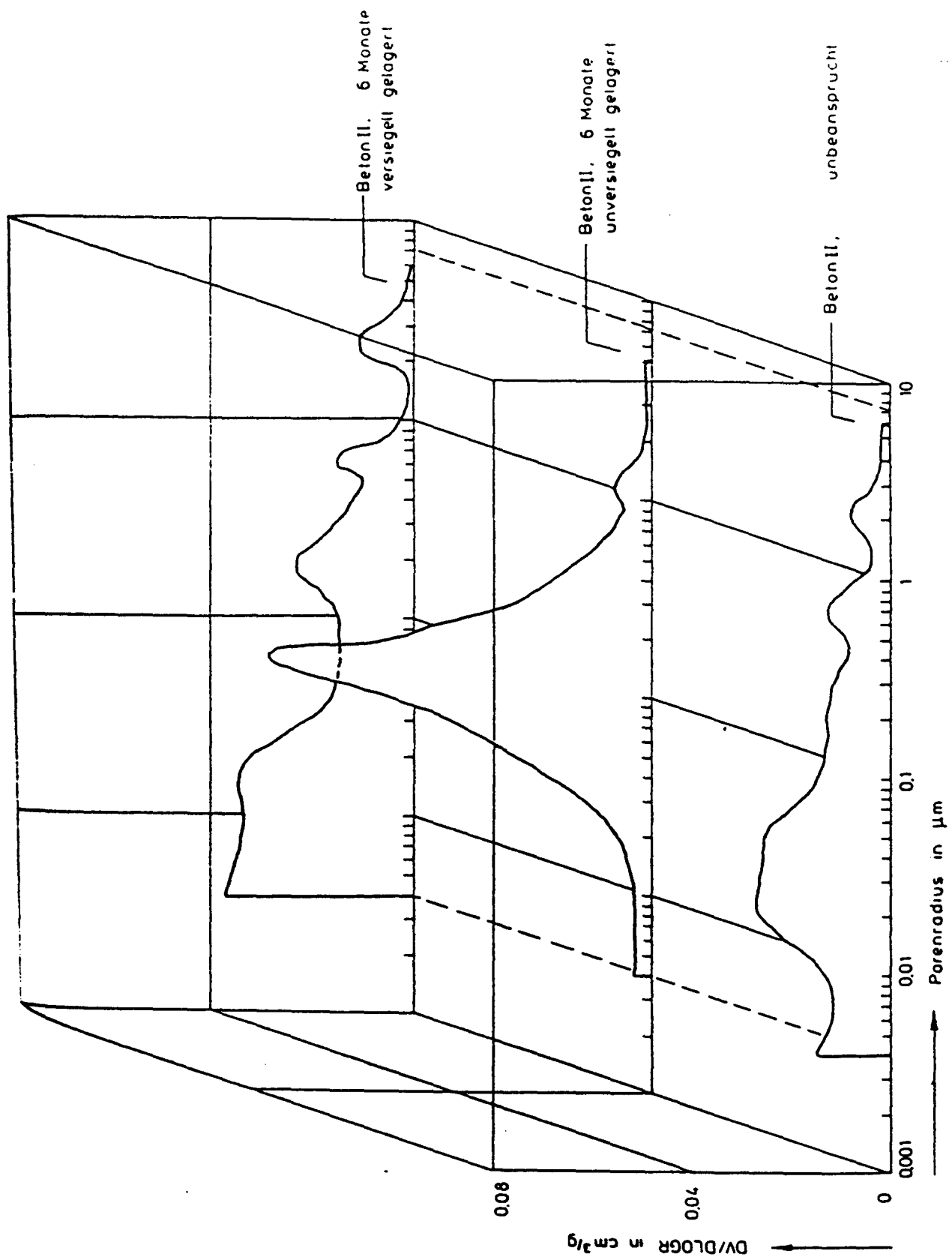
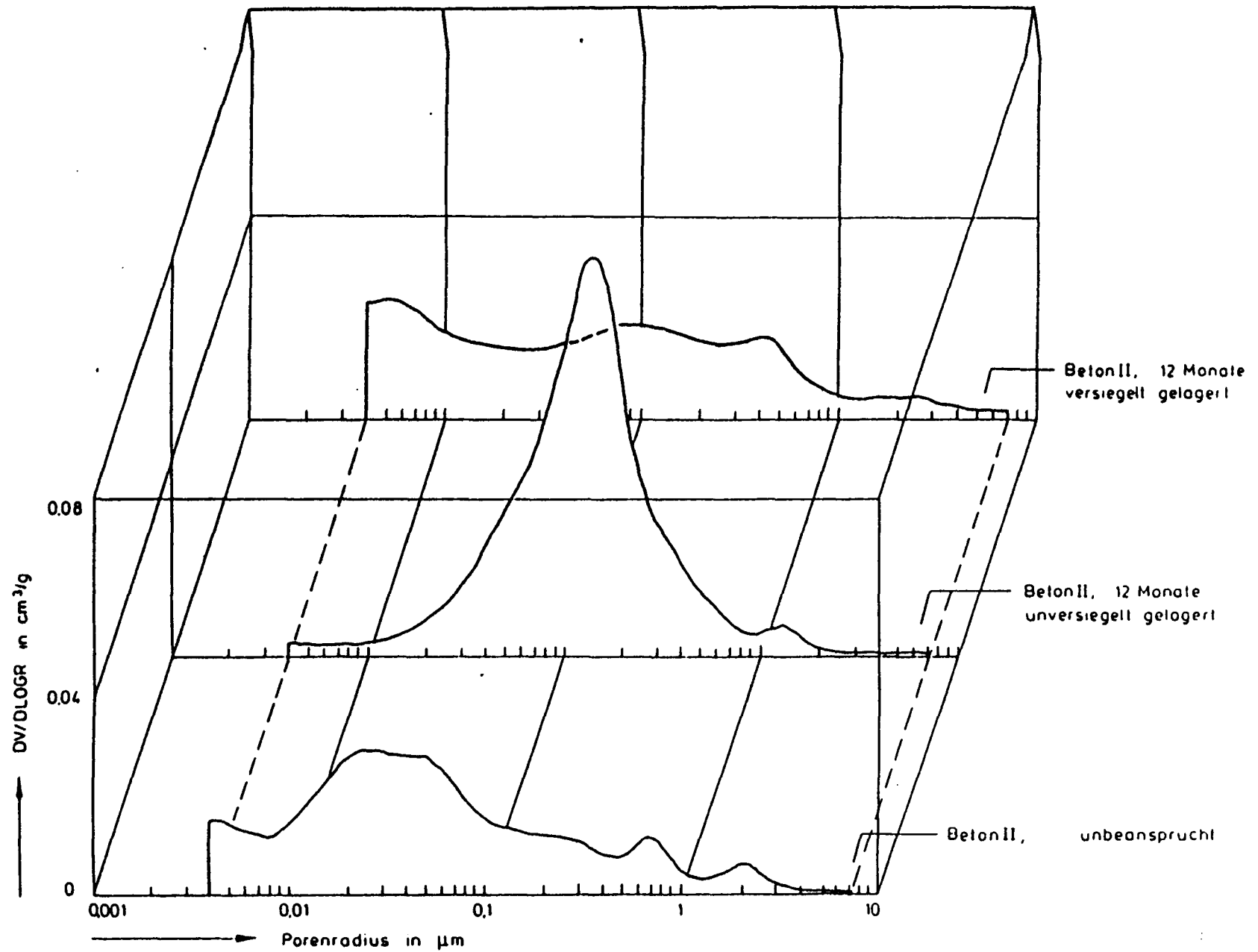


Bild 11 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton II nach 6monatiger Lagerung



**Bild 12** Differentielle Porenradienverteilungen von Beton II nach 12monatiger Lagerung



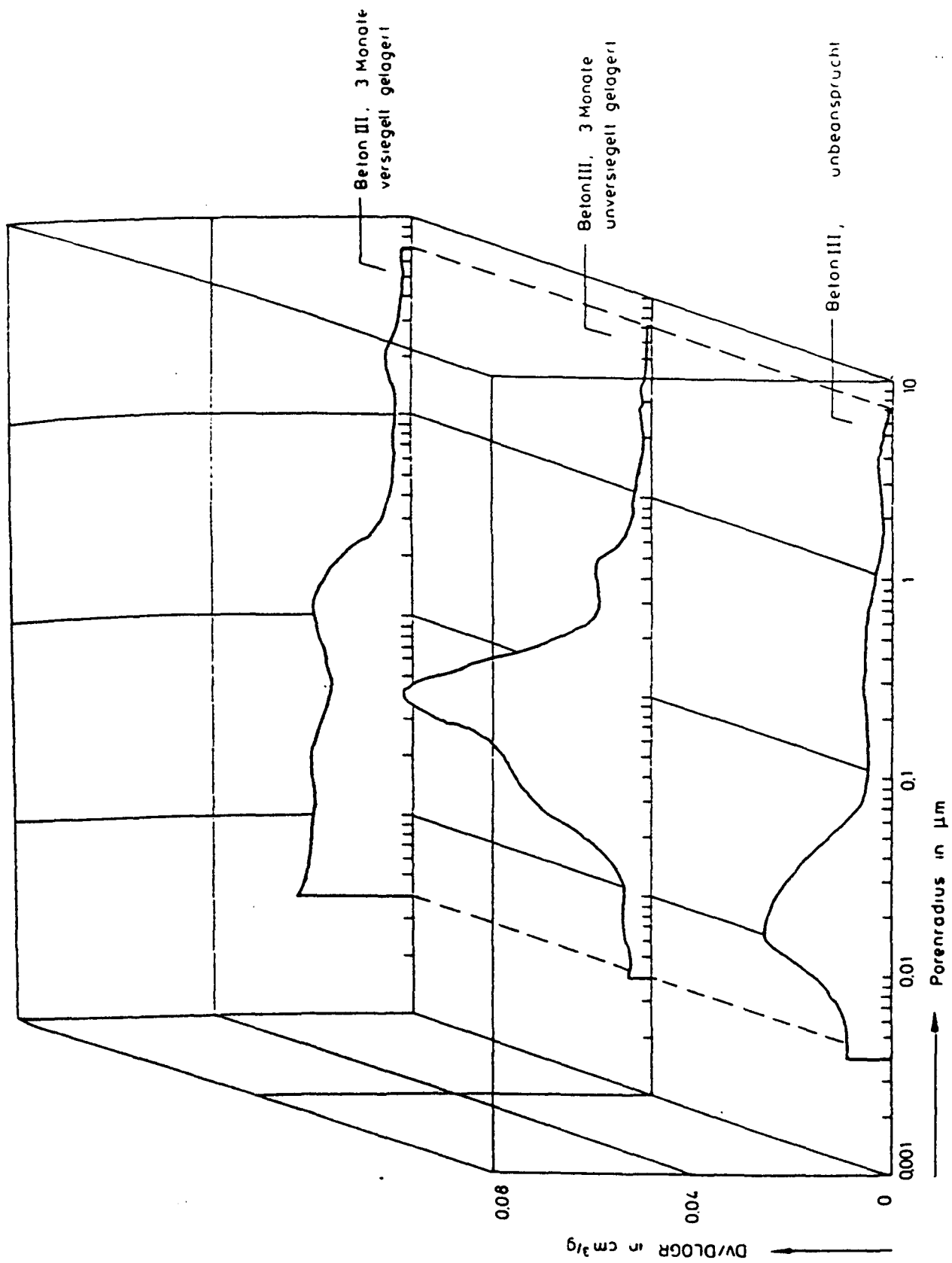


Bild 13 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton III nach 3monatiger Lagerung

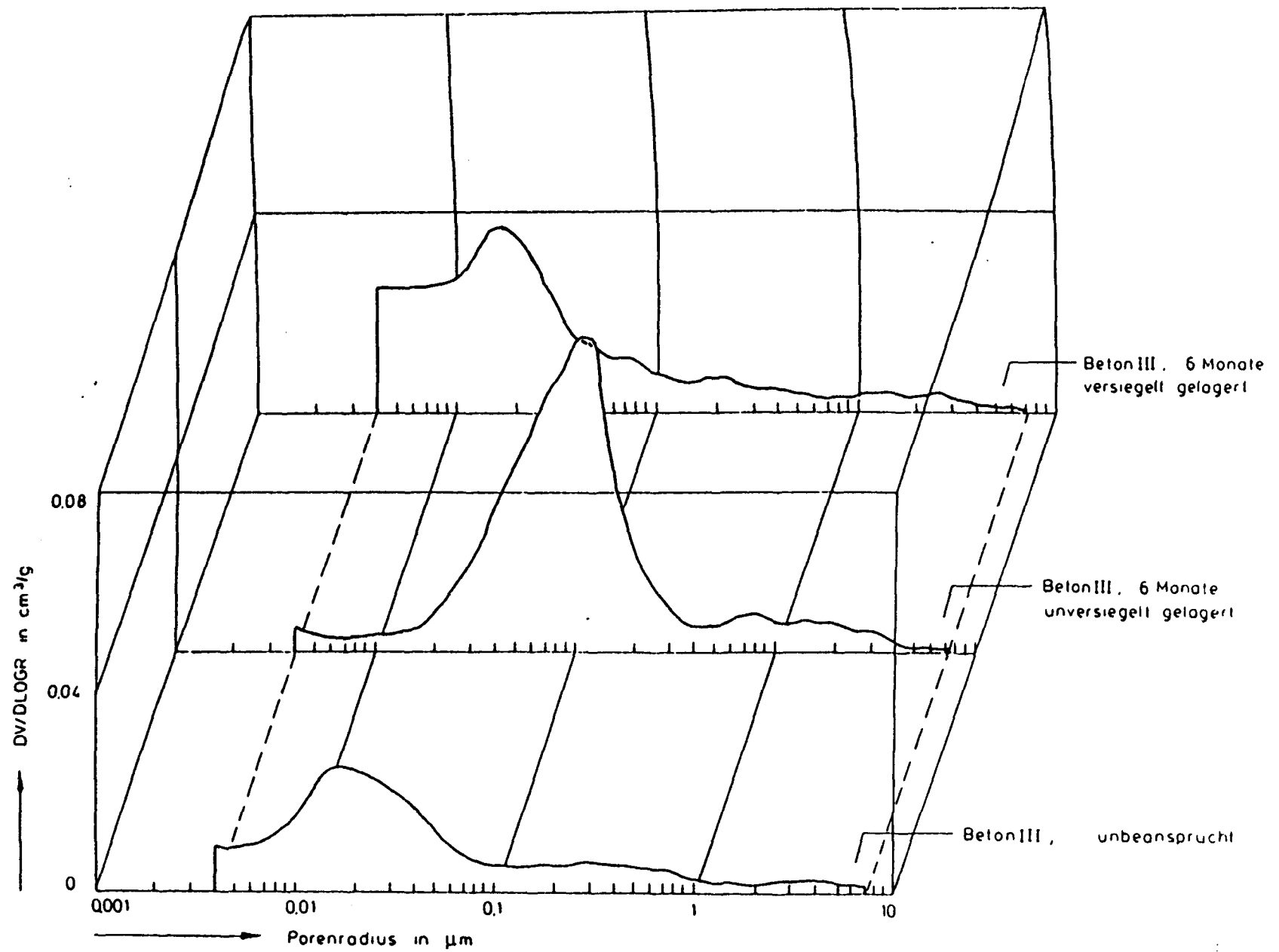


Bild 14 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton III  
nach 6monatiger Lagerung

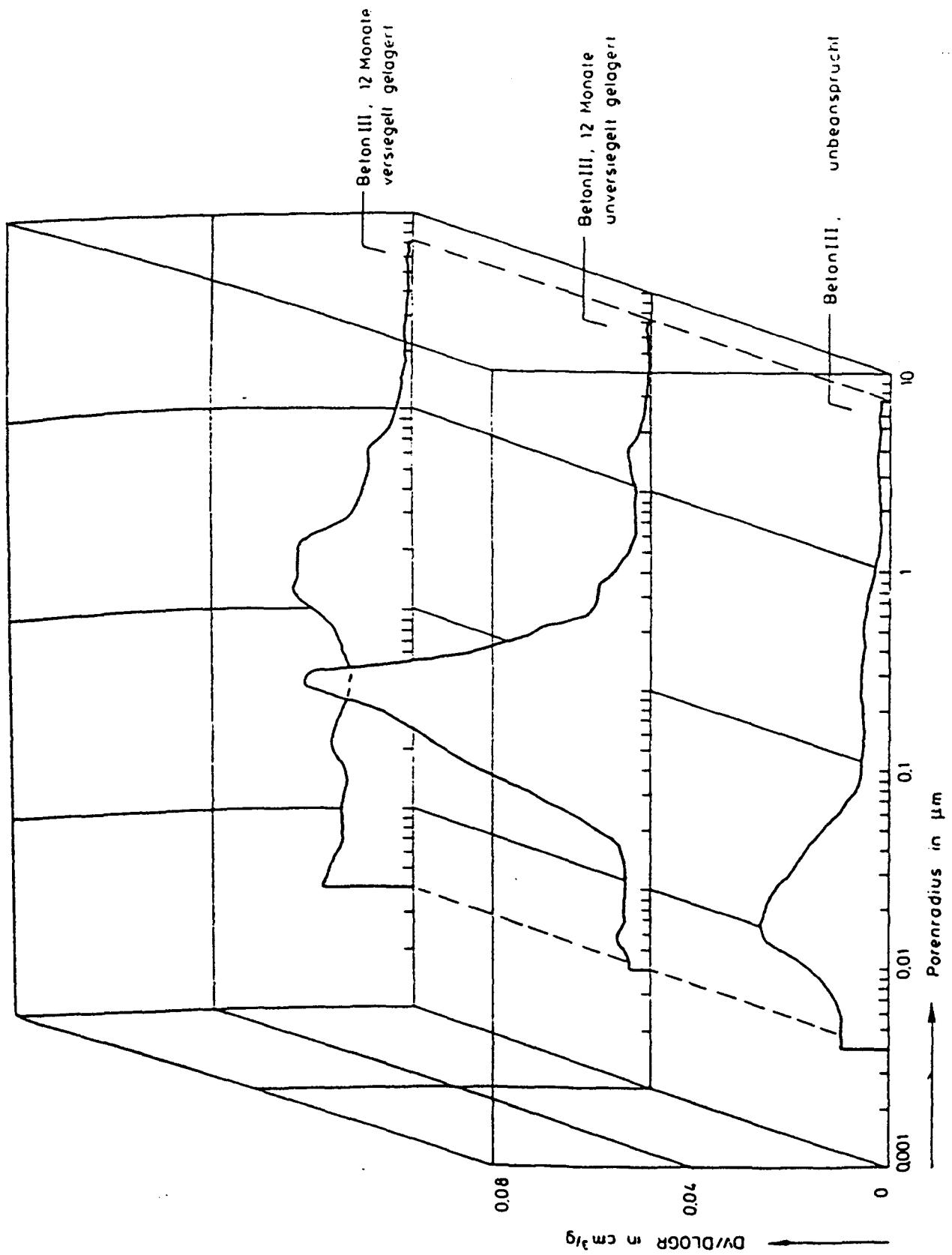


Bild 15 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton III nach 12monatiger Lagerung

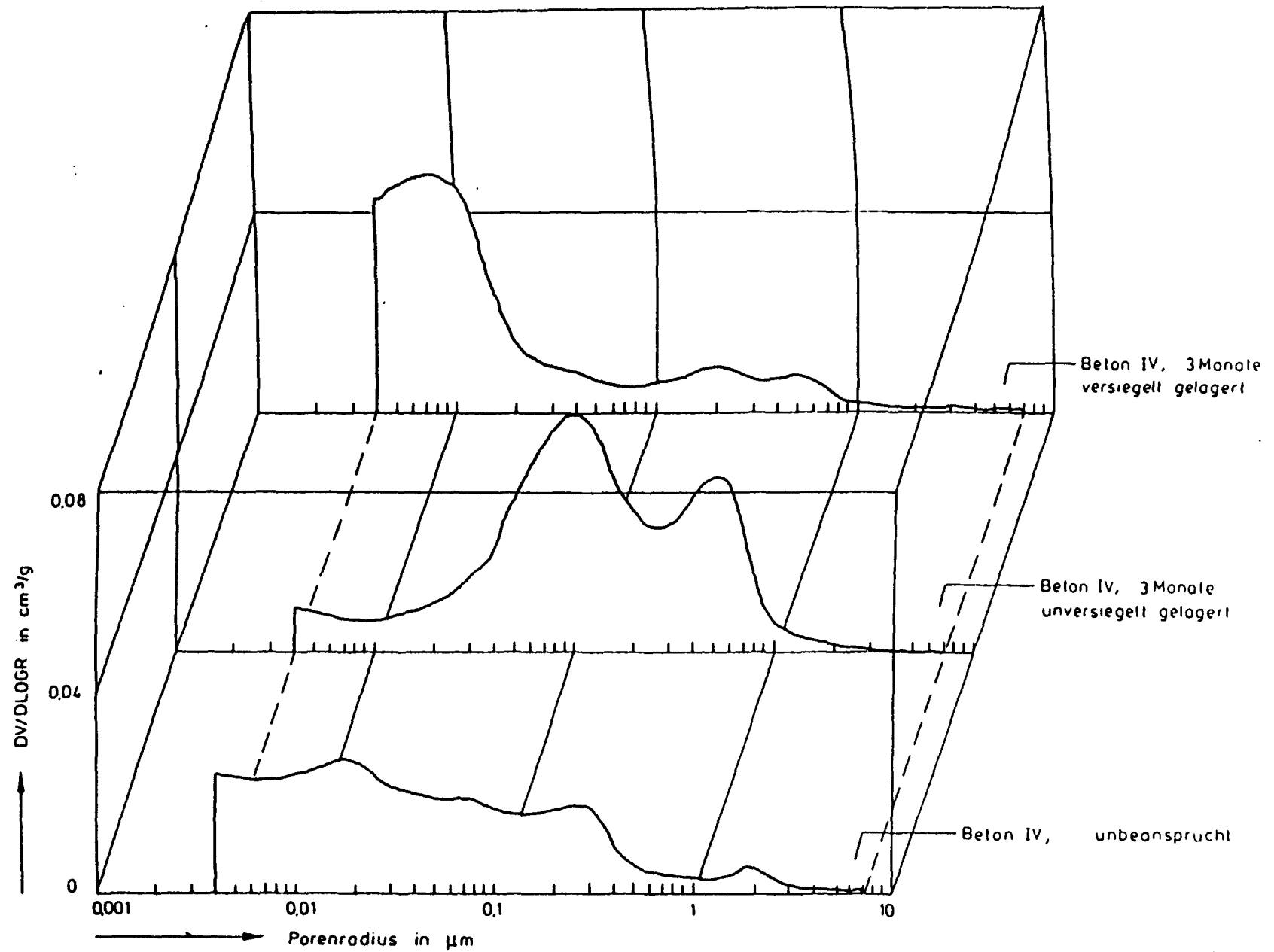


Bild 16 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton IV  
nach 3monatiger Lagerung

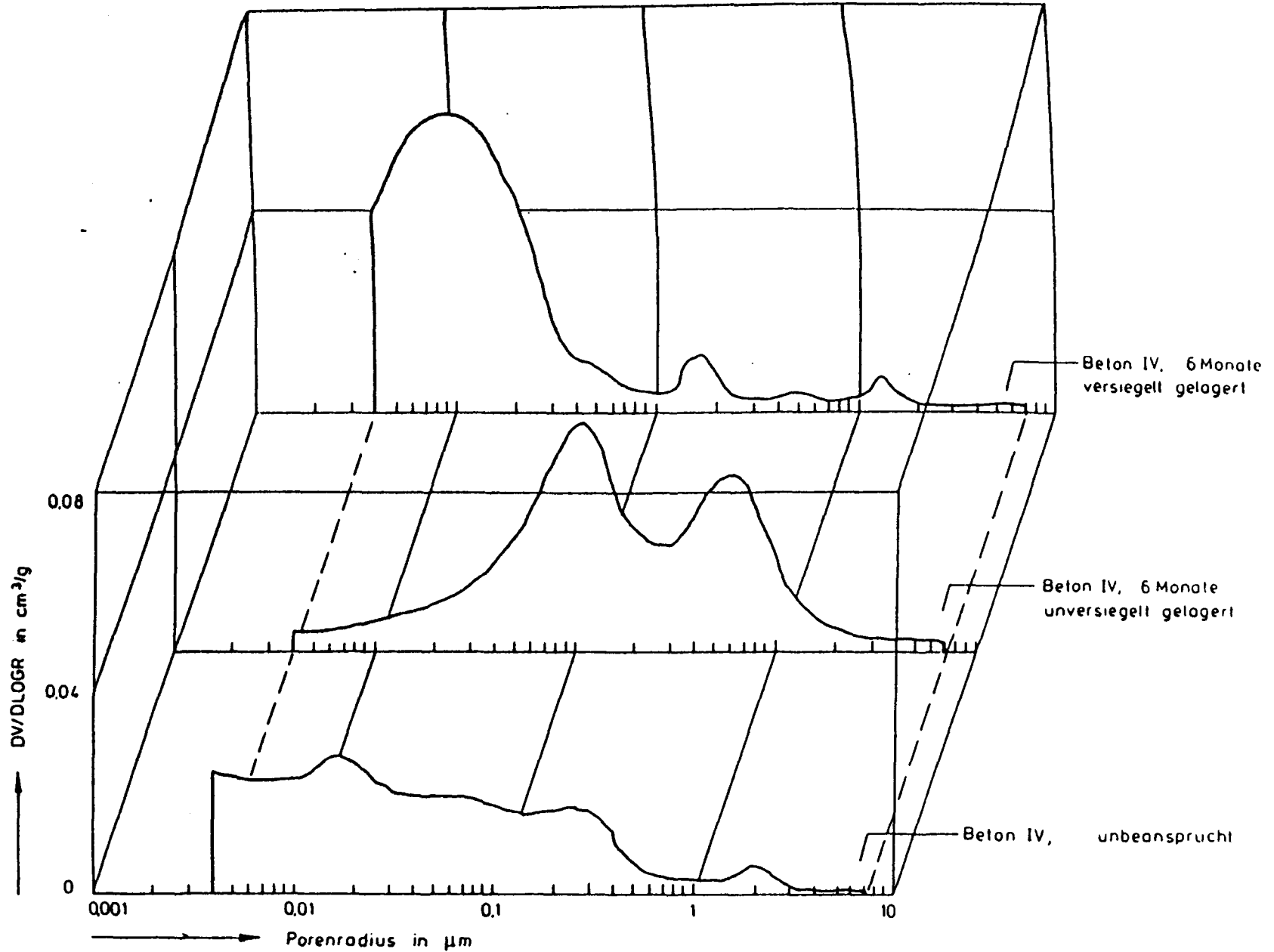


Bild 17 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton IV  
nach 6monatiger Lagerung

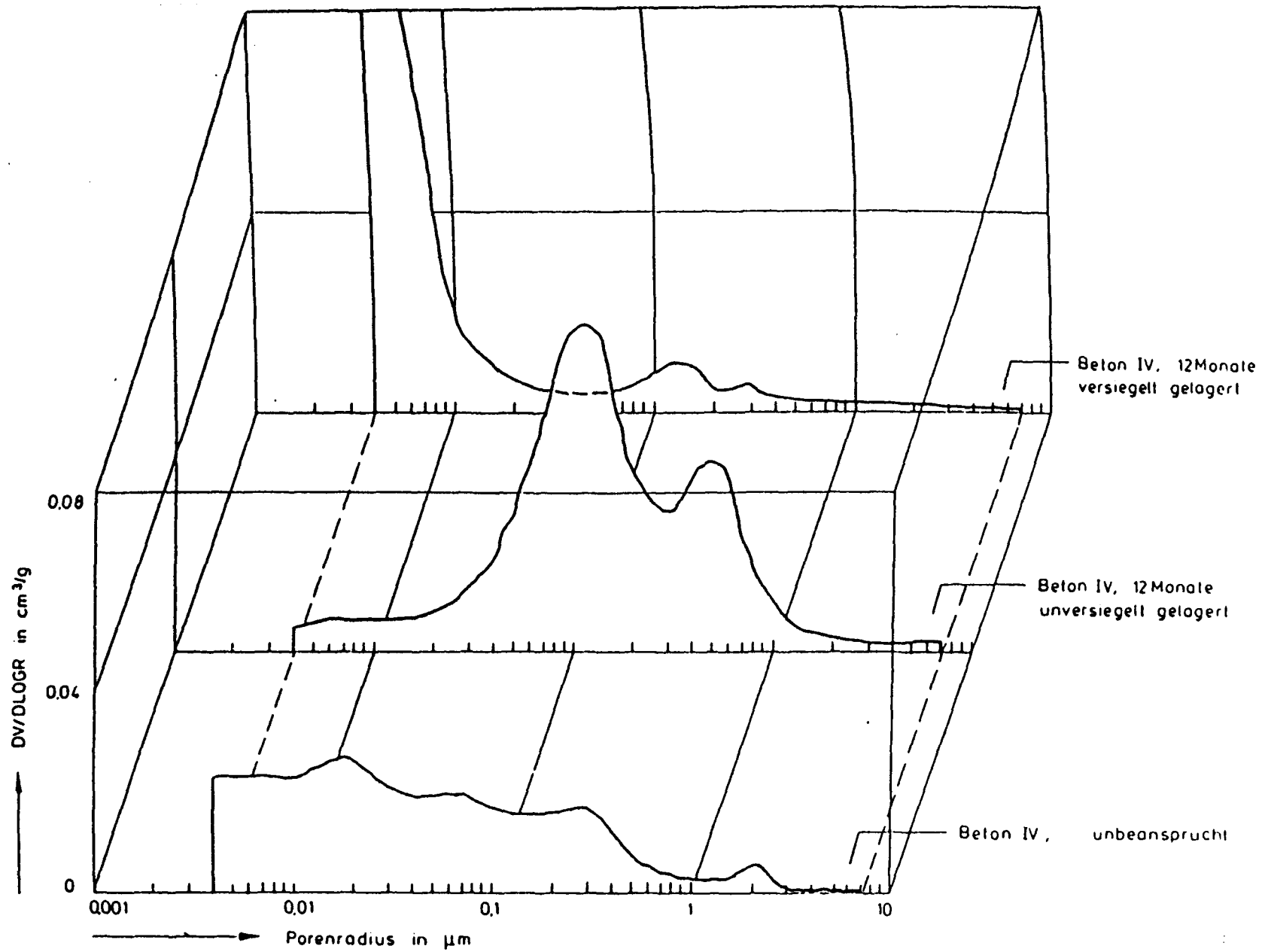


Bild 18 Differentielle Porenradienverteilungen von Beton IV  
nach 12monatiger Lagerung

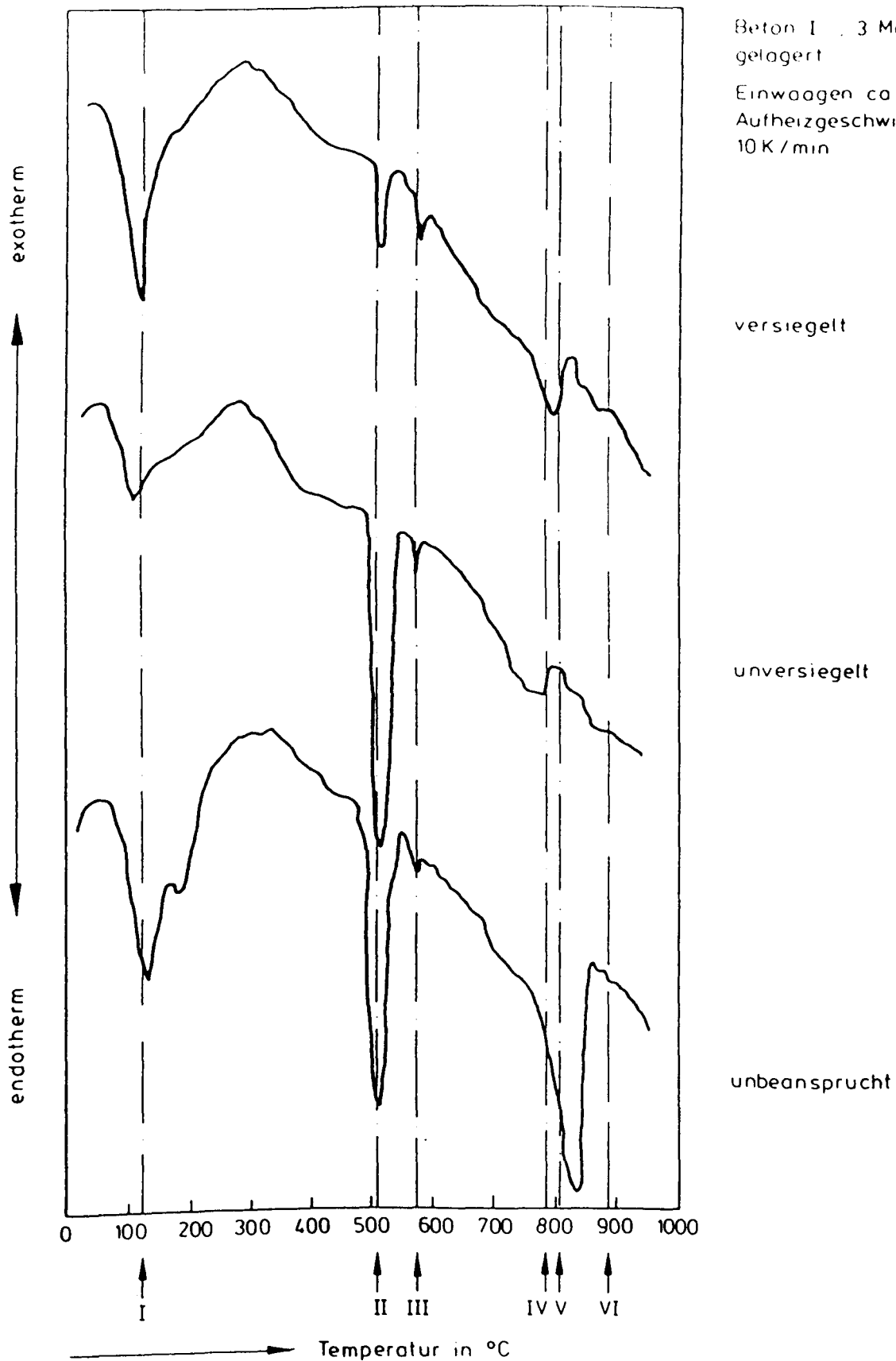


Bild 19 DTA-Diagramme von Beton I nach 3monatiger Lagerung

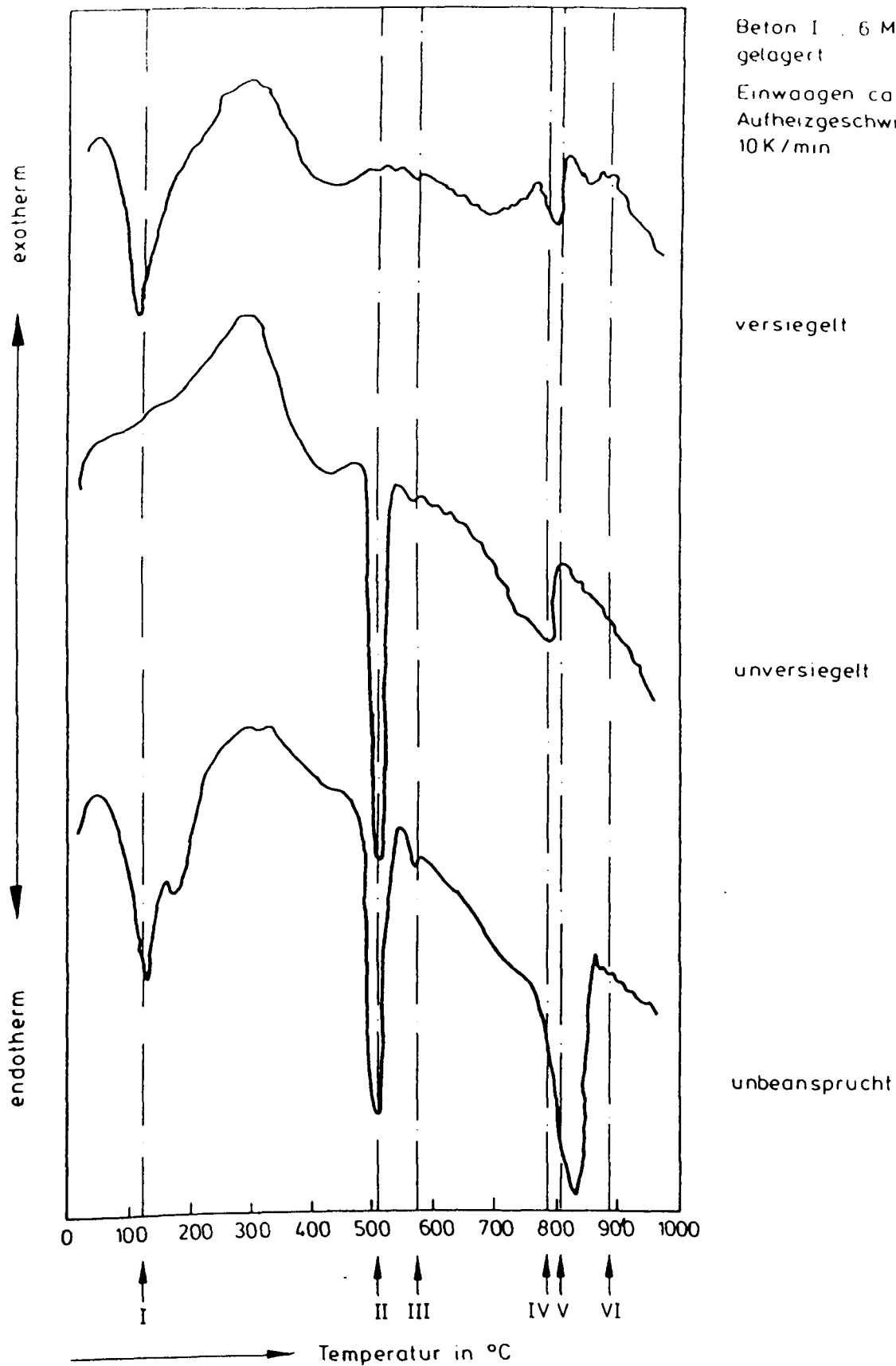


Bild 20 DTA-Diagramme von Beton I nach 6monatiger Lagerung



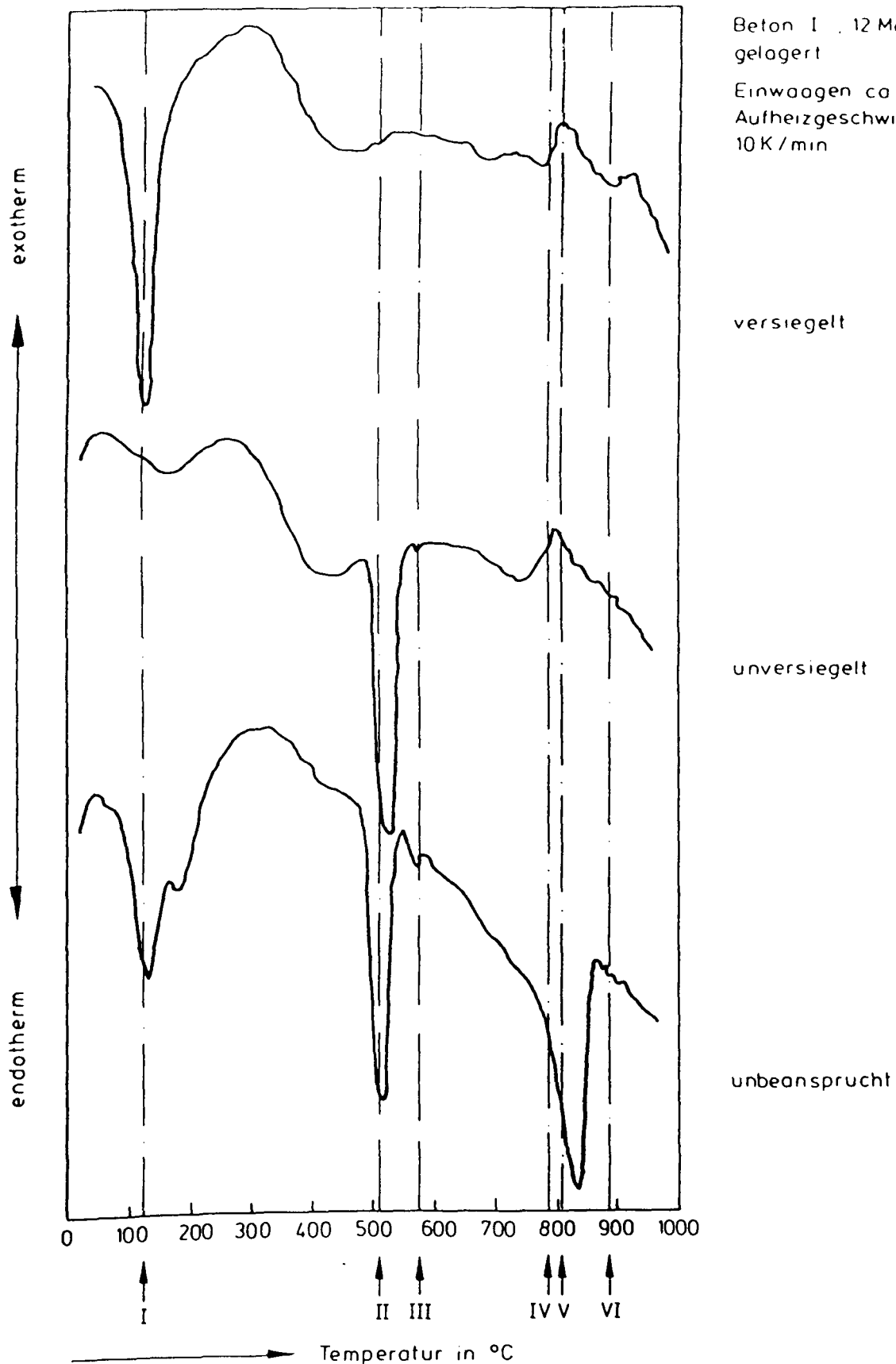


Bild 21 DTA-Diagramme von Beton I nach 12monatiger Lagerung

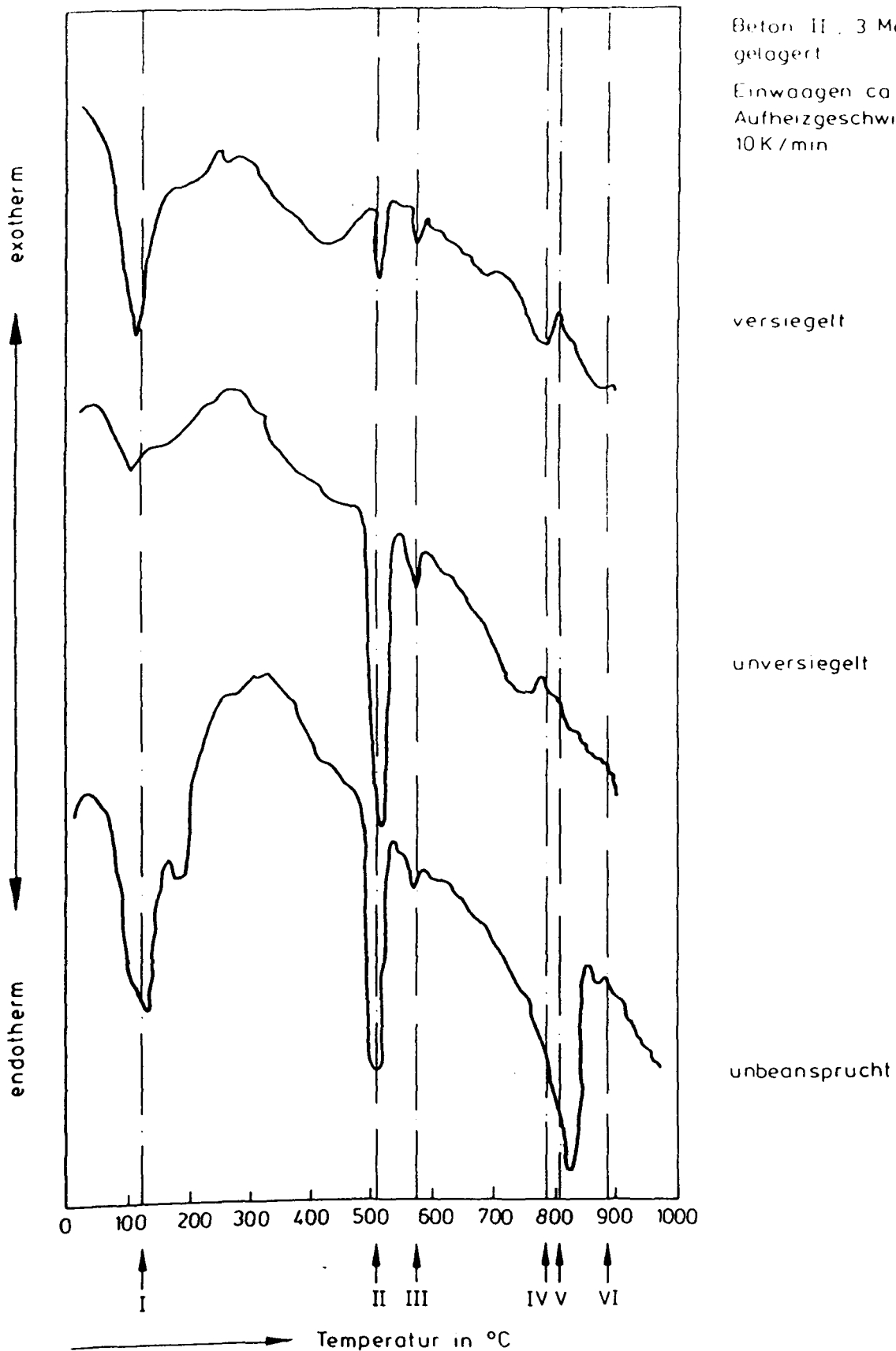


Bild 22 DTA-Diagramme von Beton II nach 3monatiger Lagerung

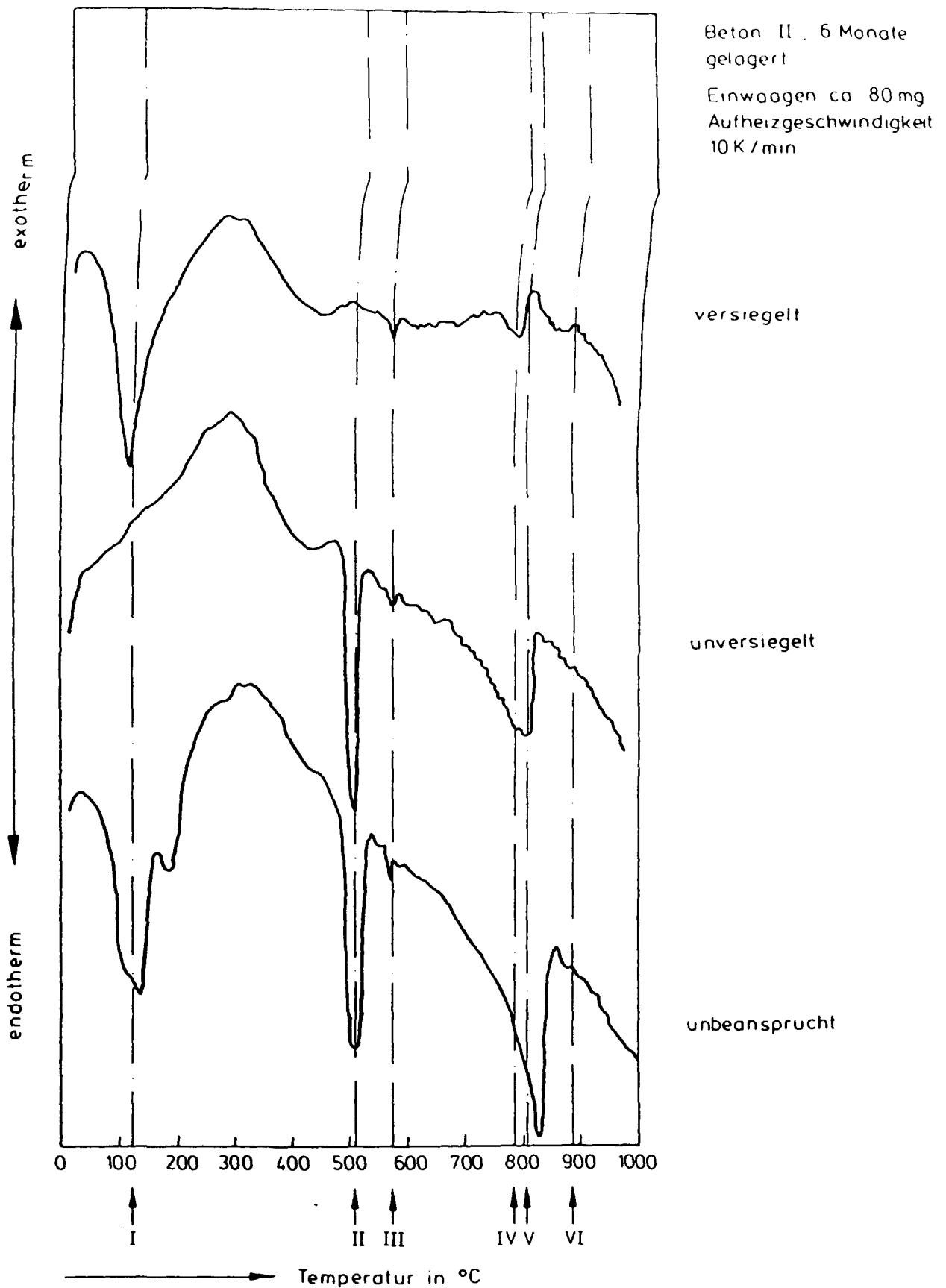


Bild 23 DTA-Diagramme von Beton II nach 6monatiger Lagerung

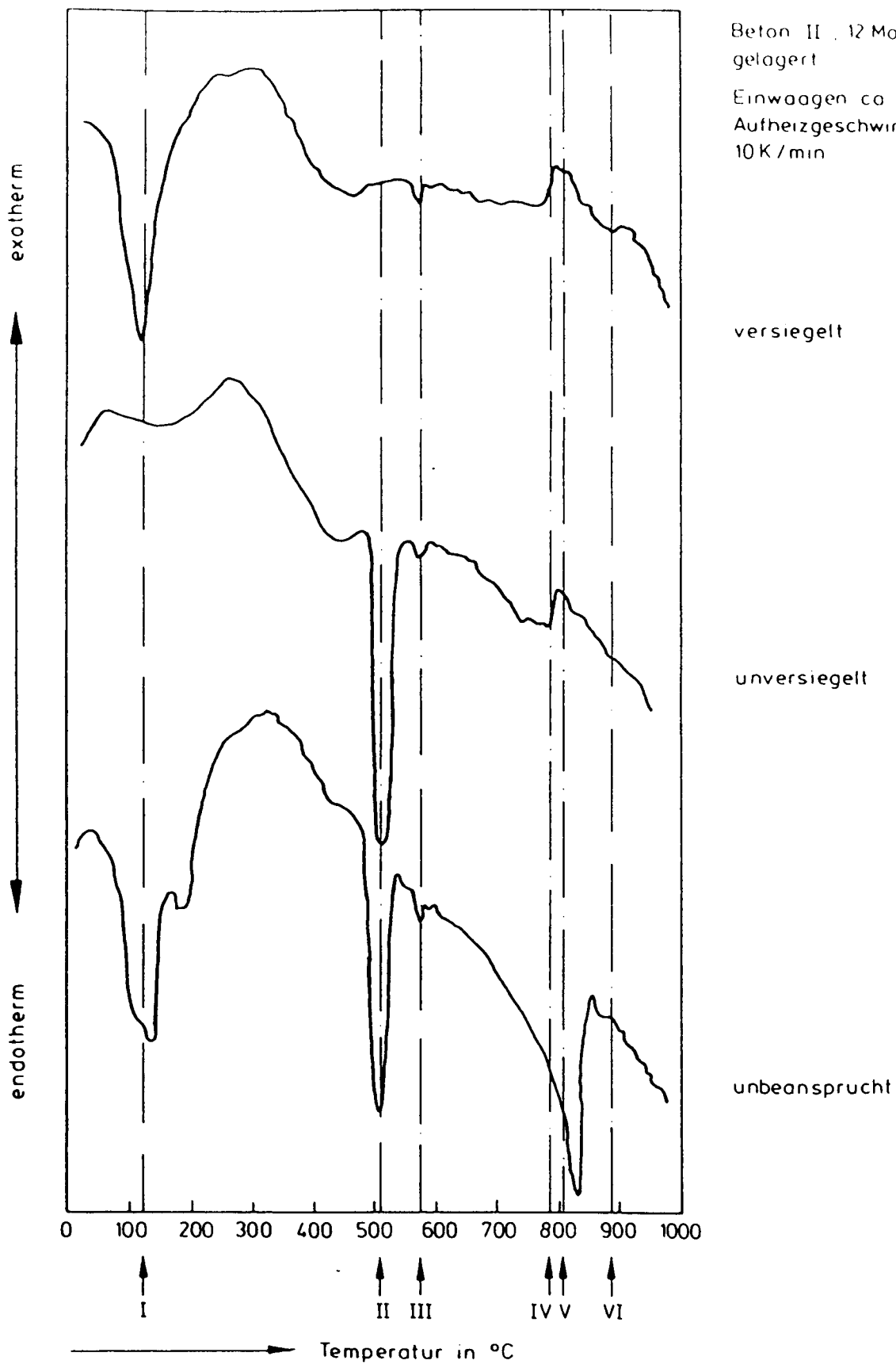


Bild 24 DTA-Diagramme von Beton II nach 12monatiger Lagerung

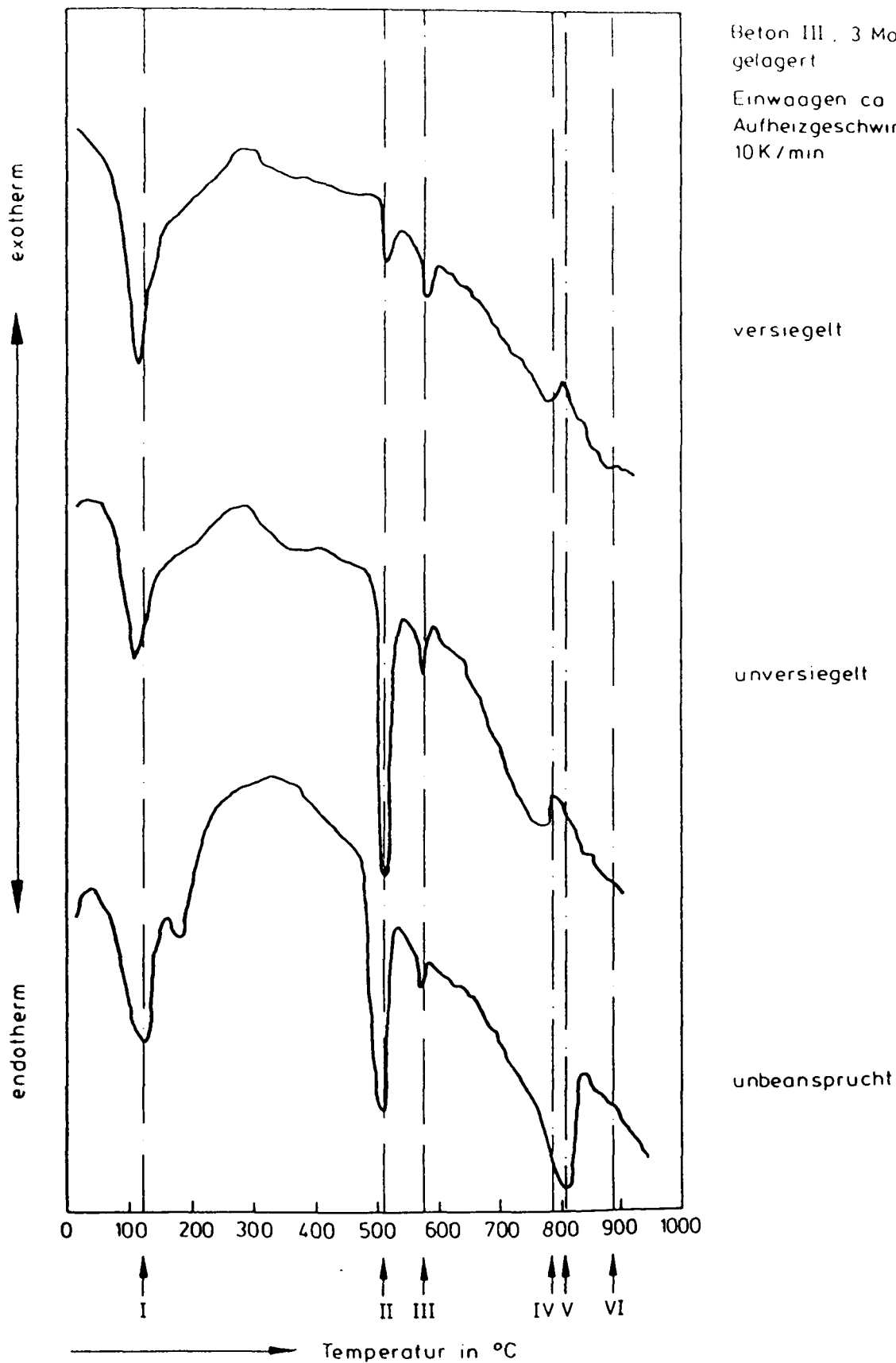


Bild 25 DTA-Diagramme von Beton III nach 3monatiger Lagerung

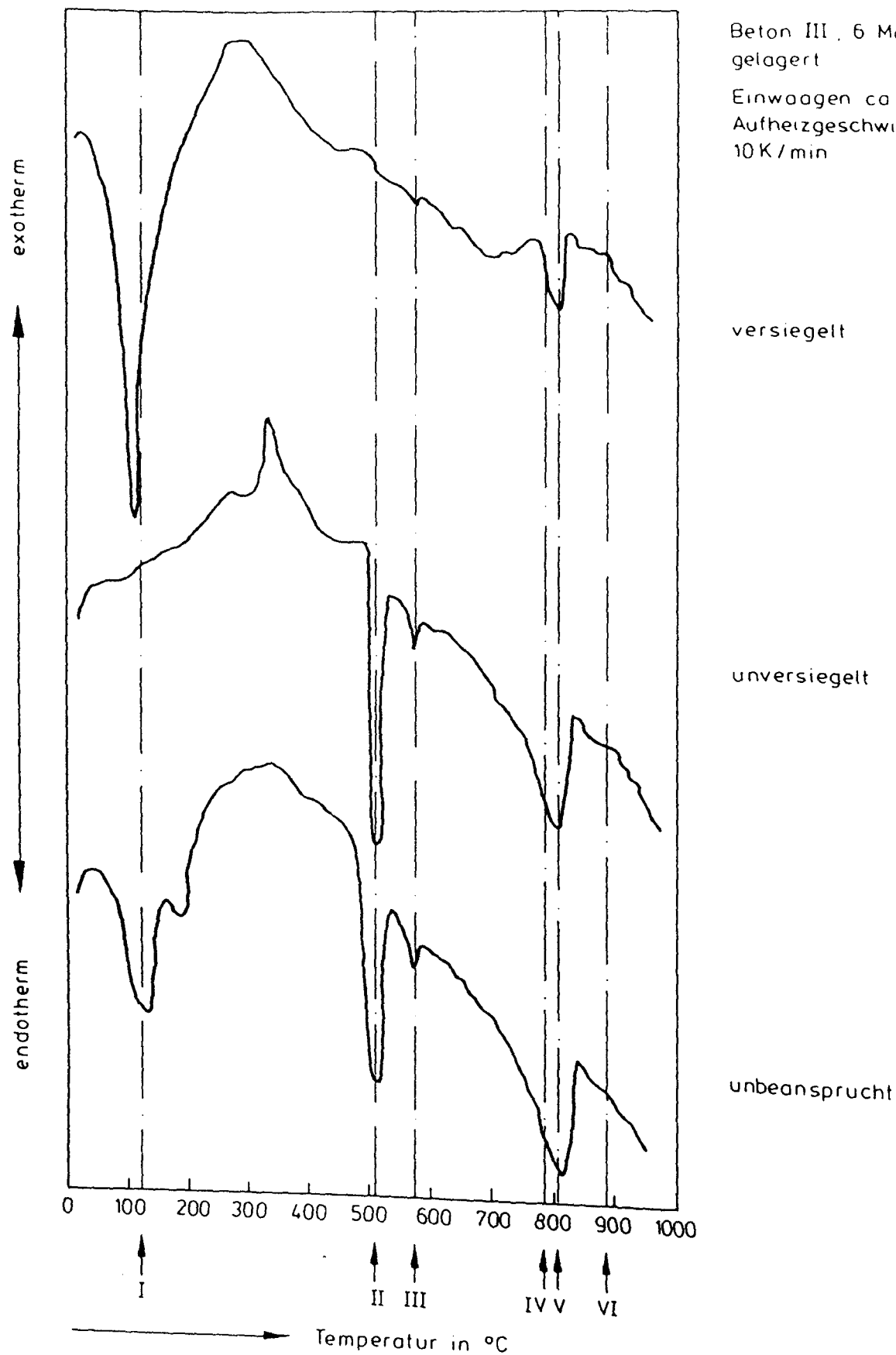


Bild 26 DTA-Diagramme von Beton III nach 6monatiger Lagerung  
<http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00058885>

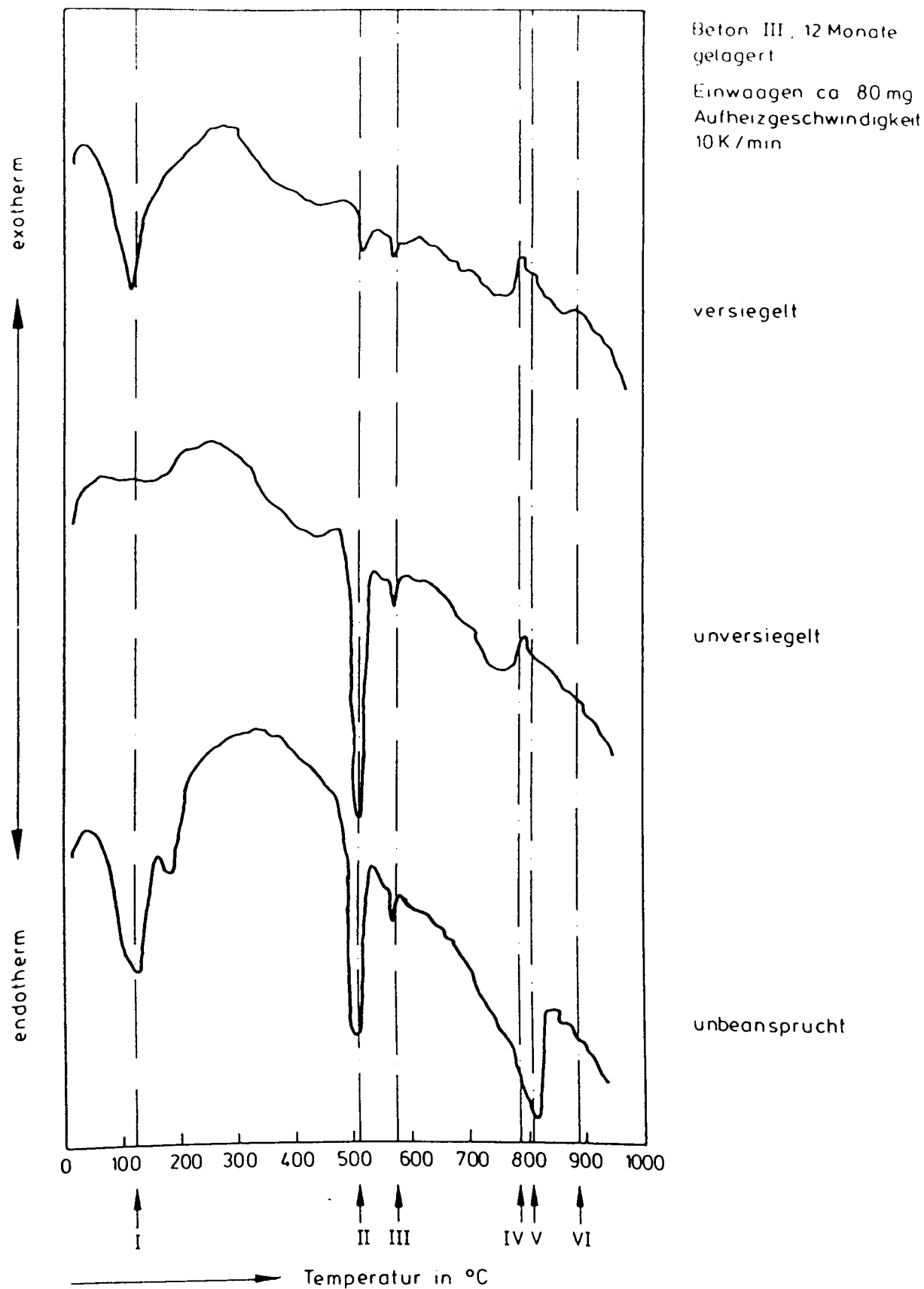


Bild 27 DTA-Diagramme von Beton III nach 12monatiger Lagerung

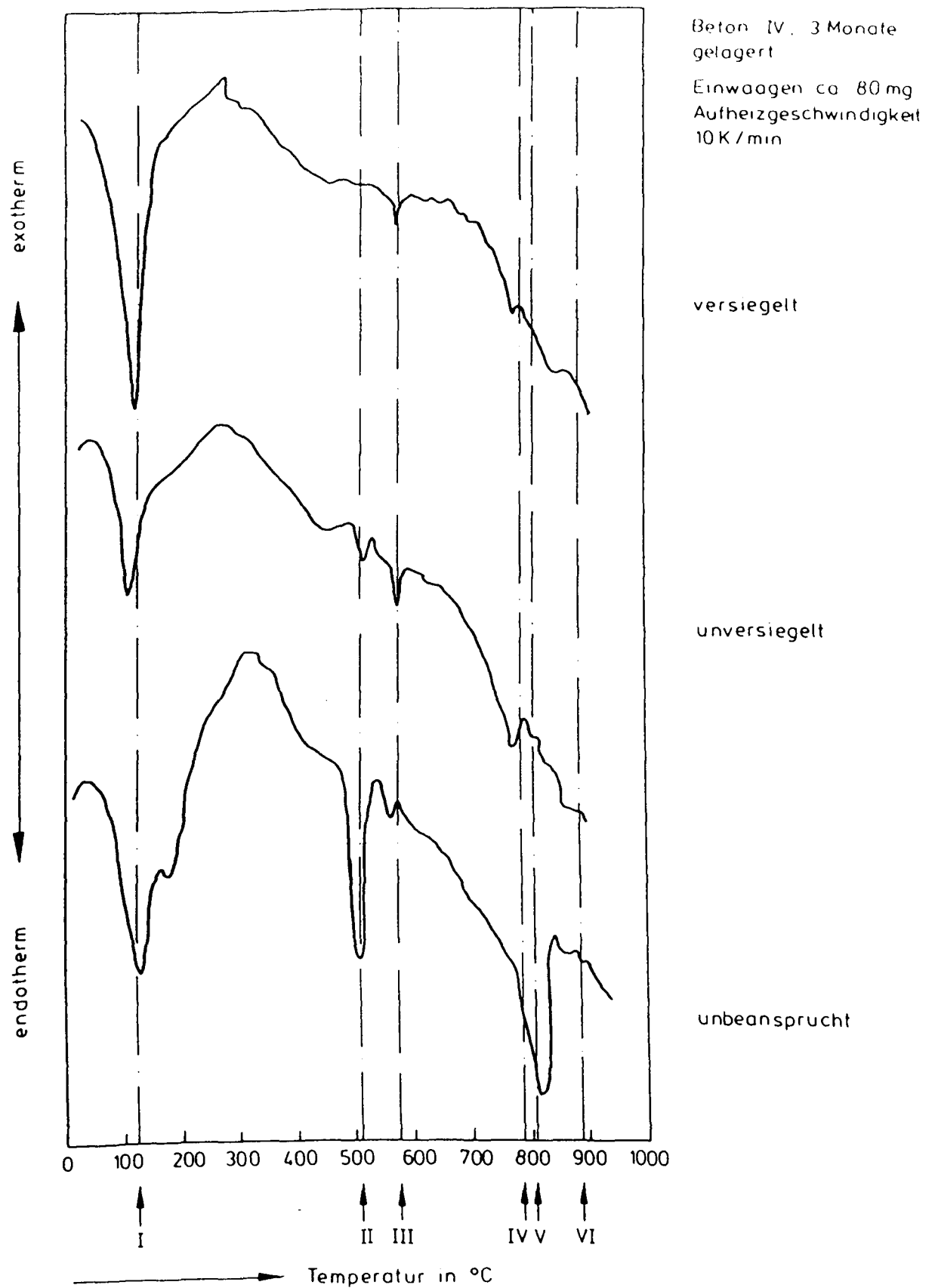


Bild 28 DTA-Diagramme von Beton IV nach 3monatiger Lagerung



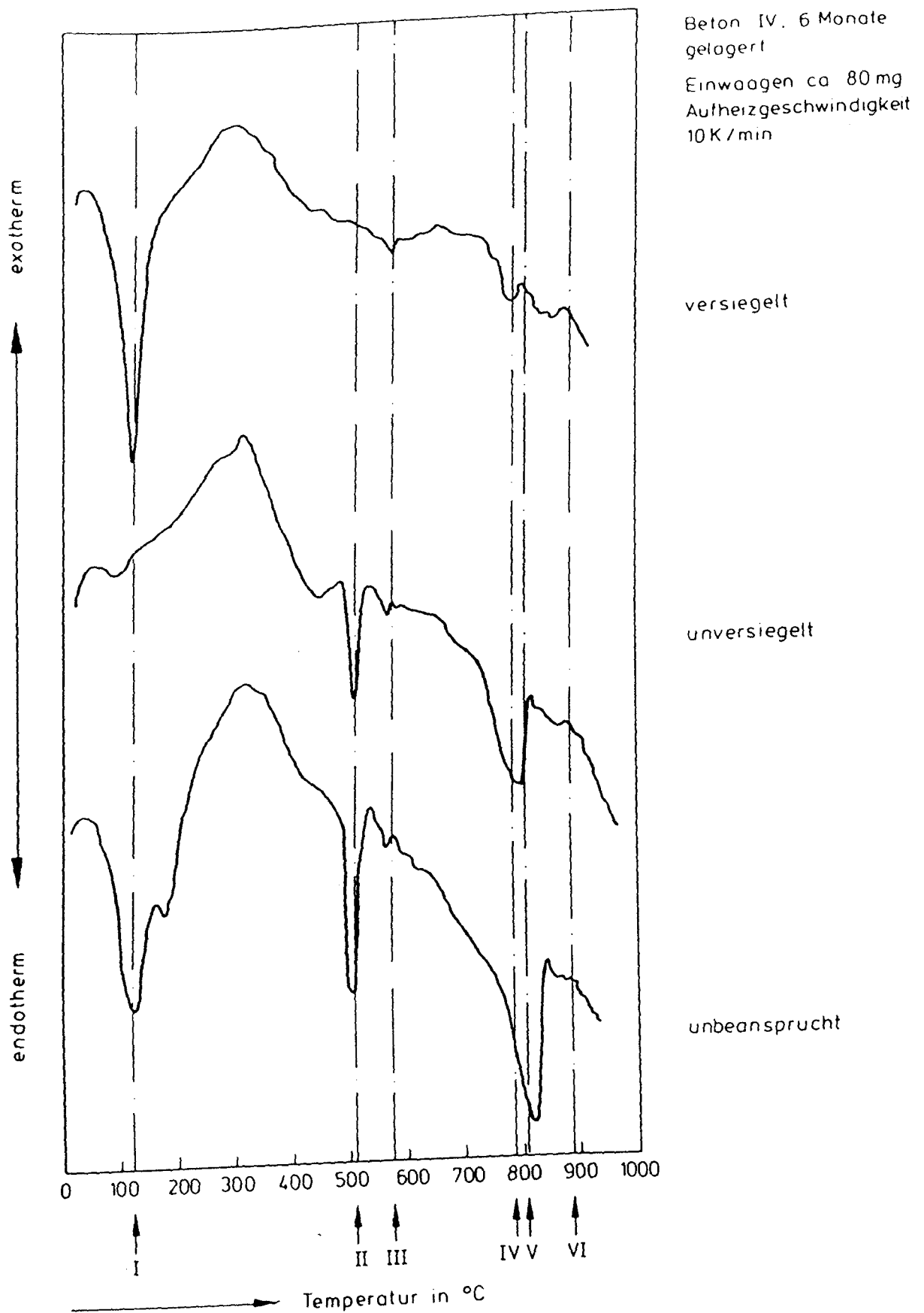


Bild 29 DTA-Diagramme von Beton IV nach 6monatiger Lagerung

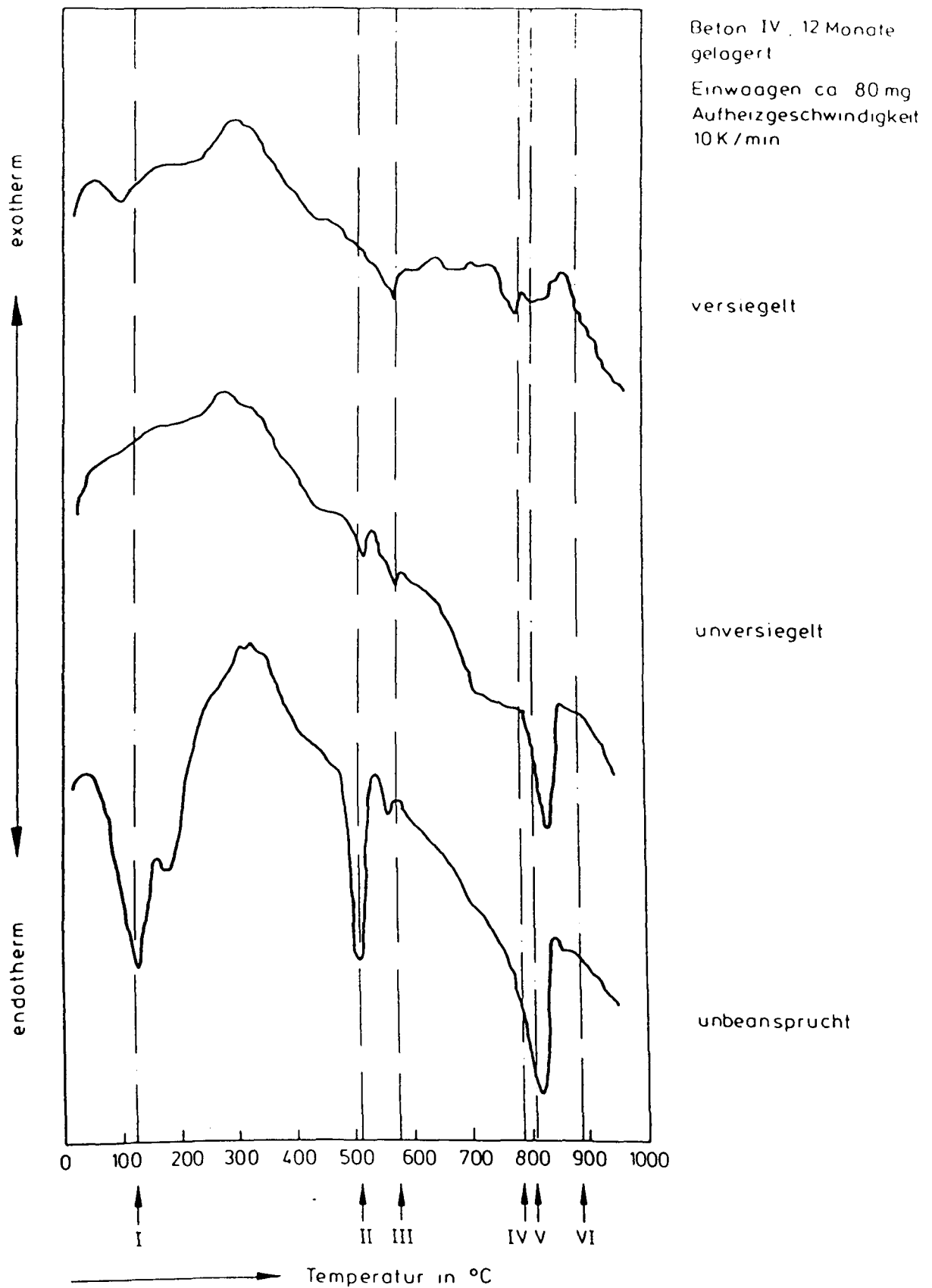


Bild 30 DTA-Diagramme von Beton IV nach 12monatiger Lagerung